Série A, n° 4019
N° d'ordre : 4870

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Frédéric MONTARIOL
Licencié ès Sciences Physiques
Ingénieur E. N. S. C. P.
Ingénieur-docteur

1re THÈSE

Influence de faibles additions d'éléments étrangers sur la résistivité électrique à basse température de l'aluminium de zone fondue

2e THÈSE - **Propositions données par la Faculté**

Soutenues le 31 octobre 1962 devant la Commission d'examen

MM. CHAUDRON, Président
LUCAS, BENARD } Examinateurs

ÉDITIONS MÉTAUX - 32, rue du Maréchal-Joffre - Saint-Germain-en-Laye (Seine-et-Oise)

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Frédéric MONTARIOL
Licencié ès Sciences Physiques
Ingénieur E. N. S. C. P.
Ingénieur-docteur

1re THÈSE

Influence de faibles additions d'éléments étrangers sur la résistivité électrique à basse température de l'aluminium de zone fondue

2e THÈSE - **Propositions données par la Faculté**

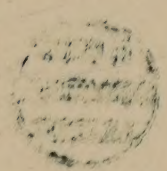
Soutenues le 31 octobre 1962 devant la Commission d'examen

MM. CHAUDRON, Président
LUCAS, BENARD } Examinateurs

RIJKS UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A MES PARENTS
A MA FEMME

Témoignage de ma profonde affection



A M. LE PROFESSEUR
GEORGES CHAUDRON

Témoignage de ma respectueuse gratitude

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

PROFESSEURS

Doyen ..... **M. ZAMANSKY**

MM.	G. Julia	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	De Broglie ..	T	Théories physiques.
	Prenant	T	Anatomie et Histologie comparées.
	Grassé	T	Evolution des êtres organisés.
	Prévost	T	Chimie organique.
	Chaudron ..	T	Chimie appliquée.
	Wyart	T	Minéralogie et cristallogr.
	Teissier	T	Zoologie.
	Mangenot ..	T	Biologie végétale (Orsay).
	P. Auger ..	T	Physique quantique et relativité.
	Monnier	T	Physiologie générale.
	Piveteau	T	Paléontologie.
	Rocard	T	Physique (E.N.S.).
	H. Cartan ..	T	Mathématiques (E.N.S.).
	Laffitte	T	Chimie générale.
	Favard	T	Géométrie supérieure.
	Coulomb	T	Physique du globe.
	Mlle Cousin..	T	Biologie animale (S.P.C.N.).
	Chrétien ..	T	Chimie minérale.
	P. Drach....	T	Zoologie.
	Kastler	T	Physique (E.N.S.)
	Ephrussi ..	T	Génétique.
	Rivière	T	Géologie S.P.C.N. et sédim.
	Gautheret ..	T	Biologie végétale (P.C.B.)
	R. Lucas		Recherches physiques.
	A. Thomas ..	T	Biologie cellulaire.
	Arnulf	T	Optique appliquée.
	M. Morand..	T	Enseignement de physique.
	Soleillet ..	T	Physique (P.C.B.).
	Fortier	T	Mécanique expérimentale des fluides.
	Danjon	T	Astronomie.
	Petit	T	Biologie maritime.
	Queney	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
	Gallien	T	Embryologie.
	Eichhorn ..	T	Botanique.
	De Cugnac ..	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
	Mlle Cauchois	T	Chimie physique.
	Thellier ..	T	Physique du globe.
	L'Héritier ..	T	Biologie générale (Orsay).
	Grivet	T	Radioélectricité (Orsay).
	Poncin	T	Mécanique générale.
	Dubreil	T	Arithmétique et théorie des nombres.
	Quelet	T	Chimie organique.
	Cagniard	T	Géophysique appliquée.
	Champetier..	T	Chimie macromoléculaire.
	Cuvillier ..	T	Micropaléontologie.
	Jung	T	Pétrographie.
	Trillat	T	Microscopie et diffraction électronique.
	Wiemann	T	Chimie organique et structurale.
	Jacquinot ..	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
MM.	Vassy	T	Physique de l'atmosphère.
	Destouches ..	T	Théories physiques.
	Amiel	T	Chimie générale.
	Hocart	T	Minéralogie et cristallogr.
	J.-P. Mathieu	T	Physique (optique).
	Couteaux ..	T	Biologie animale (P.C.B.).
	May	T	Zoologie (Orsay).
	Choquet	T	Théorie des fonctions et topologie.
	Feldmann ..	T	Biologie végétale marine.
	Guinier	T	Physique des solides (Orsay).
	Jost	T	Physiologie comparée.
	Fortet	T	Calcul de probabilités et physique mathématique.
	Schwartz ..	T	Calcul différentiel et intégral.
	Chouard ..	T	Physiologie végétale.
	Malavard ..	T	Aviation (techn. aéronaut.)
	Brelot	T	Calcul différentiel et intégral.
	Normant ..	T	Synthèse organique générale.
	Benard	T	Chimie minérale
	Buvat	T	Botanique (E.N.S.).
	Dugué	T	Statistiques mathématiques.
	Soulairac ..	T	Psychophysiologie.
	Ulrich	T	Physiologie végétale
	Maréchal ..	T	Optique théorique et appliquée.
	Kirrmann ..	T	Théories chimiques.
	Chadefaud ..	T	Botanique.
	Mlle Le Breton	T	Physiologie de la nutrition.
	Salem	T	Mathématiques générales.
	Lelong	T	Application de l'analyse à la géométrie
	Devillers ..	T	Anatomie et histologie comparées.
	Ehresmann ..	T	Topologie algébrique.
	Françon	T	Physique (S.P.C.N.).
	Glangeaud ..	T	Géographie physique et géologie dynamique.
	Godement ..	T	Mathématiques (M.P.C.).
	Pisot	T	Techn. math. de la physique
	Roch (E.) ..	T	Géologie.
	Schatzmann..	T	Astrophysique.
	Termier	T	Paléontologie stratrigraphique.
	Zamansky ..	T	Mathématiques générales.
	Lennuier ..	T	Physique (P.C.B.).
	Rizet		Génétique (Orsay).
	Routhier ..	T	Géologie appliquée.
	Mme Tonnelat	T	Physique théorique.
	Dixmier	T	Mathématiques (M.P.C.).
	Souchay	T	Chimie générale
	Aigrain	T	Electrotechnique générale.
	Brusset	T	Chimie systématique.
	M. Levy	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
	Mme Chaix ..	T	Chimie biologique.
	Mme Hurel-Py		Biologie végétale (P.C.B.).

MM.	PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
	BRUN	T	Mécanique théorique des fluides.
	LEDERER	T	Chimie biologique.
	Mme DUBREIL.	T	Mathématiques (agrégation).
	Mme LELONG .	T	Mathématiques (E.N.S.).
	BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
	COTTE	T	Physique électricité.
	DUBOIS J. E.	T	Chimie organique
	LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
	MICHEL A. ..	T	Chimie minérale (Orsay).
	OLMER	T	Energétique générale.
	ROUAULT	T	Electricité (Orsay).
	GAUTHIER ..	T	Mécanique appliquée.
	BARCHEWITZ .	T	Chimie physique.
	BROSSEL	T	Physique atomique.
	BUSER	T	Physiologie comparée.
	CAMUS	T	Physiologie vég. (B.M.P.V.).
	CASTAING ..	T	Physique (Orsay)
	CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie.
	MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
	NOIROT	T	Evolution des êtres organisés
	PANNETIER ..	T	Chimie générale (Orsay).
	POSSOMPES ..	T	Zoologie.
	PULLMANN ..	T	Chimie théorique.
	TEILLAC	T	Physique nucléaire et radioactivité.
	TONNELAT ..	T	Biologie physico-chimique.
	VILLE	T	Econométrie.
	WILLEMART ..	T	Chimie (P.C.B.).
	DODÉ	T	Chimie (Orsay)
	FREYMANN ..	T	Recherches physiques.
	GUINOCHET ..	T	Biol. vég. (S.P.C.N.) (Orsay).
	ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
	Mlle JOSIEN..	T	Chimie (S.P.C.N.).
	CHEVALLEY ..	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
	ARNOULT	T	Electronique (Orsay).
	CHAPELLE ..	T	Physique (Orsay).
	DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
	DENY	T	Mathématiques gén. (Orsay)
	GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
	LUCAS G. ..	T	Géologie.
	ALLARD	T	Chimie physique.
	BERTHELOT ..	T	Physique fondamentale des Hautes Energies (Orsay).
	BRICARD	T	Météorologie et physique de l'atmosphère.
Mme	ALBE-FESSARD	T	Psycho-physiologie.
	FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay).
	M. JULIA		Etude des moléculaire. naturelles complexes.
	LENDER	T	Biologie animale (S.P.C.N.), Orsay.
	MAGAT		Physico-chim. des radio-élém.
	Mlle QUINTIN	T	Electrochimie.
	MONOD	T	Chimie du métabolisme.
	BENOIT	T	Physiologie animale (Orsay).
	DE POSSEL ..	T	Analyse numérique.
	CHARLOT	T	Chimie analytique.
	HAISSINSKY ..	T	Radiochimie.

MM.	LEMÉE	T	Physiol. végétale (B.M.P.V.) (Orsay).
	GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay).
	CHATELET M..	T	Chimie (P.C.B.).
	JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).
	MATTLER	T	Physique.
	MICHEL (Louis)		Physique théor. des Hautes énergies (Orsay).
	BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).
	BERTEIN	T	Electronique (Orsay).
	BOUISSIÈRES		Chimie de radioéléments (Orsay).
	Mme COUTURE	T	Thermodynamique et mécanique physique.
	ELLENBERGER	T	Géologie appliq. sur le terr.
	FRANC		Biologie animale (P.C.B.).
	SCHNELL ..		Botanique tropicale (Orsay).
	STOLKOWSKI		Physiologie générale.
	ACHER		Chimie biologique (Orsay).
	BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.).
	BEAUMONT ..		Biologie animale (S.P.C.N.).
	BLAMONT	T	Géophysique ionosphère.
	BOURREAU ..		Botanique
	CURIE D. ..		Physique (M.G.P.).
	DURANT-DELGA		Géologie
	FRÉON	T	Chimie organique (Orsay).
	HELLER	T	Physiologie végétale.
	TORTRAT	T	Calcul des probabilités.
	CAILLEUX ..		Géologie (S.P.C.N.).
	MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).
	DAUDEL	T	Mécanique ond. appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
	Mlle FOURCROY		Biologie végétale (S.P.C.N.).
	Mme CHOQUET-BRUHAT ..	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
	Mlle VEIL ..		Physiologie générale.
	LWOFF	T	Microbiologie.
	SIESTRUNCK..	T	Méc. phys. et expérimentale.
	LACOMBE	T	Métallurgie des mét. nucl.
	BROCHARD ..	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).
	CABANNES ..	T	Mécanique générale.
	LESIEUR	T	Mathémat. (M.P.C.) (Orsay).
	MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
	CAIRE		Géographie phys. et géol. dynamique.
	COMOLET	T	Mécanique des fluides.
	CORABŒUF ..		Physiologie animale.
	DELLOUE		Physique de l'exosphère.
	GORENFLOT ..		Botanique II (Orsay).
	HOUILLON ..	T	Biologie animale P.C.B.
	JULLIEN J. ..		Chimie P.C.B.
	MALGRANGE ..	T	Tech. math. de la phys.
	OLIVIER		Antropologie.
	NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
	BLANC-LAPIERRE		Physique E.N.S. (Orsay).
	CHEVAUGEON..	T	Botanique (Orsay).
	KAHANE	T	Mathématiques (Orsay).
	SAMUEL	T	Mathématiques E.N.S. féminines.
	KOURGANOFF..	T	Astronomie (Orsay).
	THIRY	T	Mécanique céleste.

Secrétaire général ..... R. POULLAIN.

Je prie M. Georges Chaudron, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des Sciences de Paris, directeur du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique de Vitry, de bien vouloir accepter l'expression de ma profonde reconnaissance pour la sollicitude qu'il a apportée à la direction de ces travaux et pour l'intérêt constant qu'il ma témoigné.

Je remercie tous mes collègues du Laboratoire, en particulier M. Albert et les membres du service d'analyses, ainsi que M. Dimitrov et tout spécialement M. Reich, avec qui j'ai collaboré plus étroitement pour les mesures très délicates aux températures de l'hélium liquide.

Je veux enfin exprimer ma gratitude au personnel du Laboratoire, et en particulier à Mme Tavernier, pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

Influence de faibles additions d'éléments étrangers sur la résistivité électrique à basse température de l'aluminium de zone fondue

par **Frédéric MONTARIOL**

Licencié ès Sciences Physiques
Ingénieur E.N.S.C.P.
Ingénieur-Docteur

INTRODUCTION

Des études effectuées au Laboratoire de Vitry du C.N.R.S. ont montré l'influence du degré de pureté sur les propriétés de l'aluminium, spécialement dans le domaine des aluminiums raffinés les plus purs [1, 2, 3]. L'une des propriétés physiques les plus sensibles à l'état structural du métal et à la présence d'éléments étrangers, la résistivité électrique aux très basses températures, a été étudiée de façon très complète par Caron [4, 5].

On sait que, d'après la règle de Matthiessen, la résistivité électrique d'un métal peut se décomposer en deux termes, dont le premier est dû à la diffusion des électrons par suite de l'agitation thermique et le second est dû aux défauts du réseau, lesquels ont deux origines : les imperfections physiques, introduites, par exemple, par un travail mécanique, et la présence d'atomes étrangers. La composante thermique tend à s'annuler lorsque la température s'abaisse jusqu'au zéro absolu, un recuit permet d'éliminer la majeure partie des défauts d'origine physique et dans ce cas, la résistivité résiduelle, que l'on obtient par la mesure aux températures de l'hélium liquide, dépend presque uniquement de l'état de pureté et permet de le caractériser.

Nous avons utilisé la résistivité électrique comme critère de pureté dans un travail qui constitua notre thèse d'ingénieur-docteur pour la mise au point de la méthode de la zone fondue appliquée à la purification de l'aluminium [6, 7].

L'objet de la présente recherche a été d'abord d'établir une équivalence entre le résultat des analyses (rendues aussi précises et complètes que possible grâce à l'emploi de la méthode des radioélément [8]) et la résistivité, qui soit valable dans le cas des aluminiums purifiés par zone fondue, dont la composition

est particulière et très différente de celle des aluminiums raffinés.

La très faible résistivité résiduelle présentée par les échantillons que nous avons préparés a une conséquence importante : l'effet de dimension, c'est-à-dire l'augmentation de la résistivité électrique due à la limitation du libre parcours moyen des électrons de conduction par les chocs sur les parois de l'échantillon, est important même pour des fils dont le diamètre est aussi gros que 1 mm; cet effet permet de calculer la valeur de ce libre parcours, ainsi que la résistivité du métal à l'état massif, c'est-à-dire celle que présenterait un bloc de dimensions infinies.

Il était intéressant de connaître les conséquences de la haute pureté de l'aluminium purifié par la méthode de la zone fondue sur certaines de ses propriétés. De nombreux travaux ont révélé, par exemple, l'influence importante du degré de pureté des échantillons sur leur vitesse de recristallisation, en particulier dans le domaine des aluminiums raffinés les plus purs [3, 9, 10, 11, 12]. Nous avons montré précédemment que la grande pureté de l'aluminium de zone fondue lui conférait une aptitude à la recristallisation encore plus grande; nous avions utilisé dans ce but la diffraction des rayons X, ainsi que la mesure de la résistivité électrique. Cette dernière méthode est un moyen d'investigation de choix :

En effet, sur un échantillon de pureté connue, la résistivité résiduelle permet de suivre l'introduction de défauts structuraux par travail mécanique ou par trempe [13], puis leur élimination au cours des recuits. Si l'on associe l'examen micrographique à l'étude de la résistivité électrique, on peut distinguer quels sont les différents phénomènes qui se produisent lors du retour vers un état structural plus parfait : les uns évoluent de façon homogène sur l'ensemble du métal, tels sont l'élimination des défauts ponctuels, le réarrangement des dislocations, le perfectionnement des parois des microcristallites produits par l'écrouissage et le grossissement de ces derniers; on leur attribue le nom de restauration. D'un autre côté, il peut se produire une progression dans la matrice écrouie d'un interface qui laisse derrière lui un cristal plus parfait : c'est le processus de germination et croissance.

Afin d'expliquer les différences de comportement observées entre les aluminiums raffinés de puretés diverses, il était intéressant de connaître l'influence particulière sur la recristallisation de chacune des impuretés de l'aluminium raffiné, considérée isolément afin d'éviter les interactions. C'est pourquoi l'étude systématique de la variation des propriétés provoquée par l'addition à des teneurs croissantes de l'un de ces éléments à de l'aluminium de zone fondue a été entreprise au laboratoire de Vitry. Dimitrov et Mlle Frois [14, 15, 16] ont étudié l'influence du cuivre et du magnésium, alors que notre travail a porté sur celle du fer.

Une difficulté se présente et doit d'abord être résolue : cet élément est peu soluble dans l'aluminium (la solubilité tombe de 260 à 9 p.p.m., soit de 120 à 4,2 atomes pour 10^6 quand la température décroît de 600 à 400 °C). Il faut rechercher les conditions d'obtention d'un état bien défini, c'est-à-dire soit la précipitation, soit la mise en solution solide. Nous pourrons ensuite voir l'influence de cet élément sur l'évolution structurale de l'aluminium après un fort écrouissage à basse température.

Notre exposé sera divisé en quatre chapitres :

Après avoir rappelé dans le premier chapitre les principes de la mesure de la résistivité électrique à basse température et décrit les techniques utilisées, nous établirons dans le second chapitre les relations qui lient la résistivité résiduelle des échantillons d'aluminium de zone fondue à leur teneur en impuretés et nous montrerons l'importance de l'effet de dimension, conséquence de sa très faible résistivité résiduelle. Le comportement de l'aluminium vis-à-vis de la corrosion par l'acide chlohydrique fera l'objet du troisième chapitre. La mise en évidence, grâce à la mesure de la résistivité électrique à basse température, de l'état structural du fer dans l'aluminium et l'étude de l'influence d'additions de fer à diverses teneurs sur la recristallisation de l'aluminium de zone fondue composeront le quatrième chapitre.

CHAPITRE PREMIER

Méthode d'étude de la pureté et de l'état structural d'un métal à l'aide de la mesure de la résistivité électrique

I. — CHOIX DE LA TEMPÉRATURE DE MESURE

On sait que, d'après la règle mise en évidence par Matthiessen [17], la résistance électrique d'un métal est la somme de deux termes :

$$R = R_i + R_r$$

R_i = résistance idéale due à la diffusion des électrons par suite de l'agitation thermique des atomes. Cette composante tend vers zéro aux basses températures.

R_r = résistance résiduelle due à la diffusion des électrons sur les défauts de réseau. Cette dernière est elle-même la somme de deux facteurs, le premier dû aux défauts physiques, le second dû aux défauts chimiques : les impuretés.

Pour étudier la variation de la structure réticulaire d'un métal par la variation de sa résistance électrique, ou pour caractériser la pureté d'un échantillon par la mesure de la composante de résistance résiduelle due aux impuretés, il est nécessaire d'opérer à une température où la résistance idéale est relativement négligeable.

Sur les courbes établies par Caron [5] représentant la variation de la conductibilité électrique en fonction de la température de la mesure on voit que la différence entre des échantillons d'aluminium pur raffinés et des échantillons de diverses puretés d'aluminium purifié par zone fondue est faible au-dessus de 63 °K (azote liquide) (fig. I-1). Elle est très marquée à 20 °K (hydrogène liquide), mais pour les échantillons les plus purs il est nécessaire d'opérer à 4,2 °K (hélium liquide), la résistance idéale étant négligeable à cette température et aux températures inférieures. La mesure de la résistance résiduelle peut donc être utilisée comme critère de pureté pour classer les échantillons.

II.— CHOIX DE LA TEMPÉRATURE DE RÉFÉRENCE

Afin d'éviter le calcul du facteur de géométrie des échantillons, il est commode d'exprimer la résistivité résiduelle par le rapport $\frac{R_{4,2}}{R_{\text{ambiante}}}$ des résistances mesurées à la température de l'hélium liquide et à la température ambiante, rapport qui est très près de la proportionnalité avec la résistivité dans le cas des métaux purs, le seul terme correctif étant la dilatation thermique entre 4 °K et 293 °K.

De même la résistivité à la température de l'hydrogène liquide sera représentée par le rapport :

$$\rho'_H = \frac{R_{20,4\ °K}}{R_{\text{ambiante}}}$$

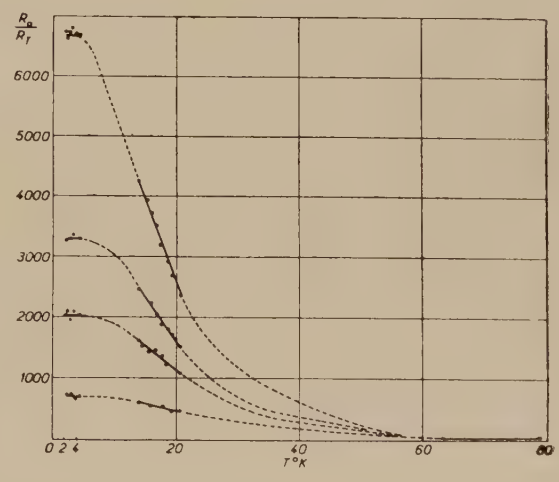


FIG. I-1

Variation de la conductibilité (exprimée par le rapport $R_{amb.}/R_{T\,°K}$) avec la température de mesure. Les courbes sont relatives, de bas en haut, aux aluminiums raffinés de titre 99,99 % et de titre 99,997 % et aux aluminiums de zone fondue de titre 99,9991 % et de titre 99,9996 %.

Plus rigoureusement, on peut prendre comme référence la résistance idéale à 293 °K et l'on a alors :

$$\rho_H = \frac{\rho_{20,4\ °K}}{\rho_{i\ 293\ oK}}$$

$$= \frac{M_a}{1 - M_a}\left(1 - \frac{\rho_{i\ 20,4\ °K}}{\rho_{i\ 293\ °K}}\right) \simeq \frac{M_a}{1 - M_a}$$

dans le cas où la mesure de repère est faite à 293 °K, M_a étant le rapport mesuré $R_{20,4\ °K}/R_{293\ °K}$.

Dans certains cas, on est amené à faire la mesure de référence à la température de l'azote liquide et l'on a alors :

$$\rho_H = K\frac{M_n}{1 - M_n}$$

M_n étant le rapport des résistances mesurées aux deux températures de 20 et de 77 °K, avec :

$$K = \frac{\rho_{i\ 77\ °K} - \rho_{i\ 20,4\ °K}}{\rho_{i\ 293\ °K}}$$

Non validité de la règle de Matthiessen

D'après la théorie, la résistivité idéale doit être indépendante de la résistivité résiduelle; l'expérience prouve que pour l'aluminium ce n'est pas vérifié. En effet, le facteur K défini ci-dessus varie lorsque la résistance résiduelle varie et augmente avec cette dernière, ce qui tend à montrer que la résistance idéale varie proportionnellement plus vite en fonction de la résistance résiduelle à 77 °K qu'à 20,4 °K et à l'ambiante [15].

Caron a montré que entre 14 et 20,4 °K la résistance idéale variait en fonction de la température à sa puissance 3,1 et que le coefficient dépendait de la résistance résiduelle suivant la loi empirique :

$$C = 4{,}5 \cdot 10^{-7}\left(\frac{R_r}{R_0}\right)^{1/2}$$

Avec l'aide de mesures effectuées à 4,2 °K et à 20,4 °K sur des échantillons de puretés différentes, on peut tracer une courbe d'étalonnage permettant d'obtenir la valeur de la résistivité résiduelle à partir de mesures à la température de l'hydrogène liquide qui sont plus accessibles et qui peuvent ainsi être utilisées pour caractériser la pureté des échantillons d'aluminium (fig. I-2).

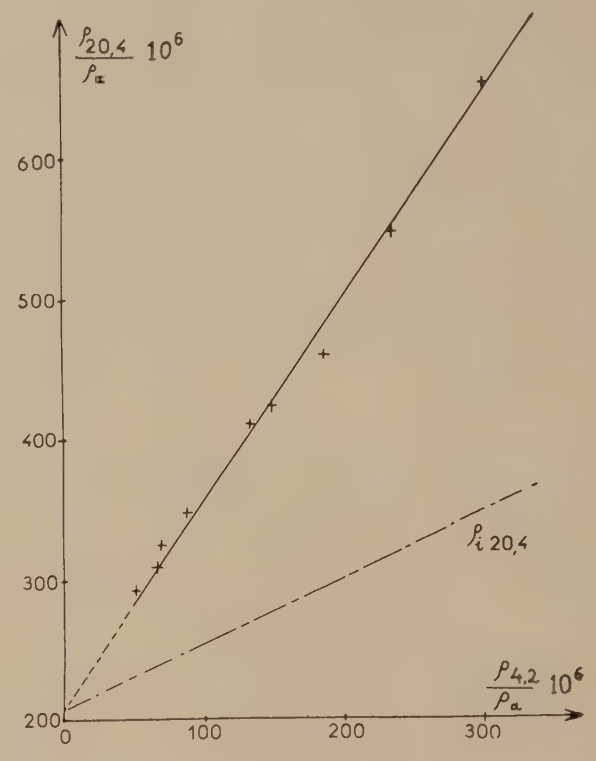


FIG. I-2

Relation entre la résistivité à 20,4 °K et la résistivité résiduelle pour différents échantillons d'aluminium.

III. — CONDITIONS DE VALIDITÉ DE LA MESURE

a) Afin que la résistivité soit une image fidèle de la pureté du métal, il faut que l'échantillon soit parfaitement recristallisé pour éliminer le plus possible l'influence des défauts réticulaires.

Nous avons observé expérimentalement que les valeurs trouvées étaient sensiblement les mêmes pour des échantillons polycristallins ayant des cristaux assez gros ou pour des échantillons monocristallins. Le fait que nous définissions un rapport entre les résistivités à deux températures et que le métal soit cubique explique que l'on ait le droit de ne pas tenir compte de l'orientation du réseau par rapport à la direction du courant.

b) Le métal doit être homogène : nous avons comparé la résistivité d'échantillons présentant une structure de solidification dendritique dans lequel les ségrégations des impuretés dans les espaces interdendritiques avaient été mises en évidence par autoradiographie [18], avec des échantillons homogènes du même métal, en opérant de la façon suivante : nous avons mesuré la résistivité des échantillons recuits à 600 °C, puis nous les avons fondus et laissés solidifier dans le four ce qui donnait lieu à une croissance dendritique du solide : la résistance avait diminué à l'exception de celle du métal le plus pur; enfin, nous les avons soumis à un recuit d'homogénéisation : la résistance avait augmenté à nouveau comme le montre le tableau I.

précipité incohérent de deuxième phase participent peu à la résistivité électrique, ce que nous avons vérifié dans le cas du fer présent dans l'aluminium.

d) Le diamètre des échantillons de mesure doit être assez grand : dans le cas où la résistivité est faible (par exemple à la température de l'hélium liquide), le libre parcours des électrons devient grand et lorsqu'il est de l'ordre de grandeur du diamètre des fils, les chocs des électrons sur les parois latérales diminuent le libre parcours moyen effectif et apportent une résistivité supplémentaire. Ce phénomène devient sensible pour des fils dont le diamètre de 1 mm aurait semblé suffisant; nous l'étudierons en détail plus loin.

Tableau I

Résistivité $\rho'_H = R_{20,4}/R_{293\,°K} \cdot 10^6$ d'échantillons d'aluminium de différentes puretés homogènes ou présentant une structure de solidification dendritique.

	Avant fusion	Après fusion	Après homogénéisation
Al zone fondue	391 397	410 372	
Al 99,997 %	990	751	
Al 99,99 %	2.180	1.555	
	2.800	1.670	2.750
Alliage Al-Fe	9.000	3.260	7.960

Dans un fil dont la section n'est pas de composition homogène du fait des ségrégations dendritiques, considérons l'axe de la dendrite et les espaces interdendritiques comme deux conducteurs parallèles de sections S_1 et S_2 de résistivités différentes ρ_1 et ρ_2, La résistance de cet ensemble donnée par la formule $\frac{S_1 + S_2}{\rho} = \frac{S_1}{\rho_1} + \frac{S_2}{\rho_2}$ est inférieure à celle d'un conducteur de section égale à la somme des deux et où régnerait une distribution homogène des impuretés, la résistivité que l'on observe est donc abaissée par la présence des axes dendritiques purifiés.

c) Il est connu que les éléments d'addition se séparant de la solution solide à l'état de

IV. — TECHNIQUES OPÉRATOIRES

Mesures électriques

Effectuant la mesure du rapport entre les résistances à deux températures et les résistances à mesurer étant faibles, nous avons utilisé une méthode galvanométrique qui ne donne pas de résultats absolus, mais est très sensible.

On mesure les intensités des courants qui provoquent une certaine chute de tension le long de l'échantillon aux deux températures considérées. Le rapport des résistances est égal à l'inverse du rapport des intensités. Les chutes de tension sont repérées par un

amplificateur galvanométrique de type Mac Donald [9] dérivé de l'appareil mis au point au Laboratoire de Vitry par Caron et Wintenberger [5, 13].

Pour mesurer les chutes de tension aux bornes de l'échantillon nous avons également utilisé un millivoltmètre Sefram monté à la sortie d'un amplificateur de courant continu à rupteur Beckmann modèle 14.

Les mesures sont faites aux températures de l'hélium ou de l'hydrogène liquides *. Le cryostat muni d'un couvercle à vis permettait l'introduction d'un porteur muni des connexions voulues et sur lequel 8 fils pouvaient être fixés pour être immergés simultanément dans le bain (fig. I-3). La tubulure d'échappement des gaz pouvait être, soit branchée sur un gazomètre pour la récupération de l'hélium, soit reliée à une pompe à vide par l'intermédiaire d'un robinet à pointeau pour maintenir une pression réduite au-dessus du liquide de façon à changer sa température d'ébullition. On obtient ainsi des températures comprises entre 2 °K et 4,2 °K avec l'hélium liquide et entre 14 °K et 20,4 °K avec l'hydrogène liquide.

Préparation du métal

Nous avons utilisé soit de l'aluminium raffiné par double électrolyse, soit de l'aluminium purifié au Laboratoire de Vitry par la méthode de la zone fondue que nous avons mise au point dans un travail antérieur.

Les fils de mesure de 20 à 40 centimètres de long et de 0,1 à 0,5 cm de diamètre étaient préparés au laminoir à gorges à partir de petits blocs d'aluminium; ils étaient brillantés, puis recuits pour éliminer les défauts introduits par le travail mécanique de mise en forme.

Le brillantage avec le bain suivant : acide phosphorique 70 %, acide sulfurique 25 %, acide nitrique 5 % (en volumes) s'est révélé préférable au décapage simple par l'acide chlorhydrique ou la soude pour obtenir une surface saine : pour comparer l'efficacité des différents bains, nous avons irradié aux neutrons du silicium produisant ainsi l'isotope de période 3 heures. Nous avons préparé par fusion un alliage d'aluminium contenant le silicium radioactif et nous l'avons laminé; nous avons fait des sandwiches comprenant une plaquette d'aluminium entre deux plaques d'alliage en les soudant par simple pression.

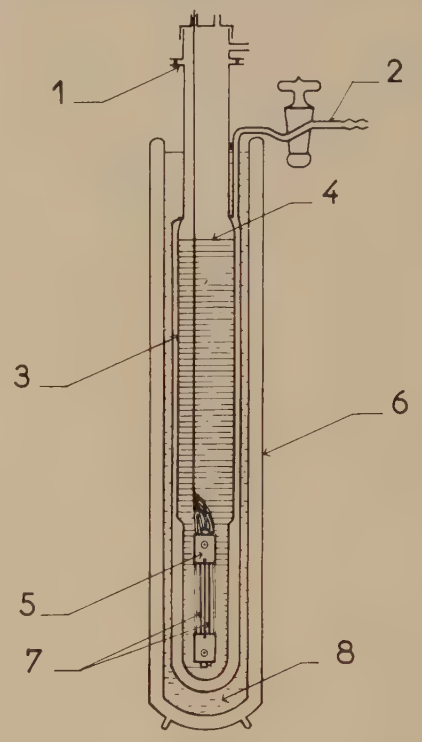


FIG. I-3

Cryostat à hélum liquide

1. Joint d'étanchéité entre vase et couvercle de récupération d'hélium gazeux.
2. Tubulure pour faire le vide entre les deux parois du vase intérieur 3.
4. Hélium liquide.
5. Contacts à pression.
6. Vase extérieur.
7. Echantillons.
8. Azote liquide.

Les sandwiches étaient ensuite immergés dans le bain de décapage jusqu'à ce que la couche d'alliage soit entièrement dissoute. Nous avons contrôlé si les plaquettes d'aluminium pur présentaient encore une radioactivité. On peut attribuer cette activité restant alors sur l'aluminium à du silicium qui se redépose au fur et à mesure en certains points du métal.

Les résultats sont les suivants : pour une activité initiale de 1.500 impulsions/mn par cm² il subsistait 15 à 18 i./mn après décapage à l'acide chlorhydrique, 8 à 12 i./mn après décapage à la soude et 6 à 8 i./mn après brillantage avec le bain décrit ci-dessus.

* Nous tenons à remercier M. le Professeur Lucas, directeur de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie industrielles de Paris, et M. Oglobeff, qui nous ont procuré l'hélium et l'hydrogène liquides.

CHAPITRE II

Résistivité électrique à basse température de l'aluminium purifié par la méthode de la zone fondue

I. — ETABLISSEMENT D'UN TITRE CONVENTIONNEL POUR LES ALUMINIUMS DE ZONE FONDUE

Il était intéressant d'utiliser la résistivité électrique résiduelle des échantillons d'aluminium pour caractériser leur pureté. Pour ce faire, nous avons été amenés à établir une relation liant la résistivité électrique d'échantillons d'aluminium à leur teneur totale en impuretés déterminée par des analyses aussi complètes que possible. La mesure de la résistivité d'un aluminium inconnu permet alors de lui attribuer un titre conventionnel, sans effectuer son analyse.

Dans un alliage binaire la résistivité augmente à peu près linéairement avec la concentration en soluté (tant que celle-ci reste dans les limites de solution solide), mais l'action de chacun des différents éléments d'addition n'est pas la même et, pour un métal contenant plusieurs impuretés, la résistivité observée est une mesure de leur effet combiné.

Les actions de chacune d'entre elles étant supposées additives, on peut exprimer la résistivité résiduelle totale du métal par la formule :

$$R = \sum S_i n_i$$

dans laquelle :

S_i est la contribution à la résistivité par atome de l'impureté i;

n_i est la fraction atomique de cette impureté dans le métal.

TABLEAU II-I

Augmentation de la résistance de l'aluminium exprimée en microhms/cm par atome pour cent

COLONNE DE L'AL		B 0,1	Ga 0,24		
colonne	*d* complet	Be 0,4	Mg 0,6	Zn 0,4 0,25	Cd 0,6
voisine	*d* incompl.	Si 0,8 0,52	Sn 0,9	Pb 1	
		Ca 4	Ti 3,9 4,7	Zr 6,8	
2e voisin	*d* complet	Cu 0,8 0,62 Bi 1,3	Ag 1,2 1,4	As 0,4	Sb 0,9
	d incompl.	V 5,5 7,3			
Autres éléments de transition		Cr 6,3	Mn 7,3	Ni 6,7	Fe 6,7

La contribution de chacun des éléments d'addition dépend :

1) De son diamètre : S_i est d'autant plus grand que les diamètres du métal et de l'impureté sont différents.

2) De sa charge : les impuretés appartenant à la colonne du métal de base dans la classification périodique agissent peu sur la résistivité alors que les autres agissent d'autant plus que les différences de valence sont plus grandes. On peut ainsi, en supposant que la variation est proportionnelle au carré de la différence de valence, calculer le coefficient dans une même ligne.

3) De sa configuration électronique : les éléments dont la couche d'électrons *d* est incomplète agissent plus sur la résistivité de l'aluminium que ceux dont la couche *d* est remplie ou absente.

Différents coefficients de contribution à la résistivité sont reportés sur le tableau II-I [20, 21, 22].

Dans le cas des aluminiums raffinés par double électrolyse, Caron avait établi une courbe d'étalonnage basée sur les résultats des analyses effectuées par activation à la pile et grâce à laquelle il faisait correspondre la concentration totale en impuretés et les valeurs des mesures de la résistance résiduelle. Cette méthode globale convient pour classer les métaux et leur attribuer un titre conventionnel lorsqu'on ne connaît pas les analyses; toutefois elle ne tient pas compte de certaines variations de composition ou de la présence d'éléments peu solubles comme le baryum.

Si l'on veut appliquer à un métal purifié par zone fondue la formule établie par Caron dans le cas de l'aluminium raffiné on déduit de la résistivité résiduelle mesurée ρ_r une teneur en éléments étrangers supérieure à celle que révèle l'analyse de l'échantillon comme le montrent les résultats du tableau II-II correspondant à trois métaux différents.

Tableau II-II

Echantillon	$\rho_r \cdot 10^6$	Titre d'après la résistivité	Titre d'après les analyses
Al raffiné	485	99,997 %	99,997 %
Zone fondue alumine-air	275	99,998 %	99,9994 %
Zone fondue graphite-vide ..	160	99,9990 %	99,9995 %
Zone fondue refondu	149	99,9991 %	99,9996 %

Ce désaccord entre la teneur calculée d'après les mesures de résistivité et la teneur déterminée par les analyses peut être attribué au fait que la nature des impuretés les plus importantes est différente dans les aluminiums raffinés et dans ceux qui ont été purifiés par zone fondue. En effet, les aluminiums raffinés contiennent principalement du cuivre, du fer, du silicium, du zinc, du magnésium, tandis que le scandium, le manganèse, le molybdène qui sont peu éliminés par le processus de la zone fondue et les éléments qui s'enrichissent vers la tête comme le chrome et le vanadium deviennent prépondérants dans les échantillons purifiés par cette méthode.

Pour tenter d'établir, entre la résistivité résiduelle et la teneur en impuretés, une relation valable dans le cas de tels échantillons, nous avons comparé la somme des augmentations de résistivité dues à chacune des différentes impuretés décelées avec la valeur mesurée de la résistivité résiduelle : une analyse aussi complète que possible [23, 24, 25] a été effectuée sur un échantillon d'aluminium de zone fon-

TABLEAU II-III

Analyse d'un échantillon d'aluminium purifié par zone fondue et homogénéisé. (Les dosages des éléments marqués d'un astérisque ont été effectués par irradiation dans un flux de 10^{13} neutrons par cm^2 par seconde.)

ELÉMENT	CONCENTRATION (en 10^{-6} en poids)	ELÉMENT	CONCENTRATION (en 10^{-6} en poids)
Cu	0,065	Zr	0,04 *
As	0,001	Hf	0,01
Sb	0,002	V	0,3
Hg	0,02	Cd	0,05
Mo	0,2	Zn	1 à 1,9
W	0,001	Na	0,25
Ag	0,002 *	Mg	0,1
Fe	0,1 *	Ba	0,03
Cr	0,035 *	S	1
Ga	0,05	P	0,04
Mn	0,1	C	0,2 à 0,6
Sc	0,2 à 0,3		

due de pureté moyenne. Les résultats sont reportés sur le tableau II-III, où les teneurs sont exprimées en parties par million. Cet échantillon avait été obtenu en homogénéisant par refusion une fraction importante (60 %) prélevée dans la partie centrale d'un barreau ayant subi 15 passages de zone fondue.

On a calculé la contribution de chacune des impuretés en multipliant la concentration trouvée par le coefficient d'influence de cette impureté sur la résistivité qui était donné dans la littérature (tableau II-I), déterminé expérimentalement, ou à défaut estimé d'après la position de l'élément envisagé dans la classification périodique.

On trouve ainsi, pour une teneur en impuretés dosées de $4,5 \pm 0,7 \cdot 10^{-6}$ une contribution totale à la résistivité électrique de

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_{293\ ^\circ K}} = 142 \cdot 10^{-6}$$

La mesure de la résistivité résiduelle d'un échantillon de ce métal donne

$$\frac{\rho_{4,2\ ^\circ K}}{\rho_{293\ ^\circ K}} = 149 \cdot 10^{-6}.$$

Malgré le caractère approché de certains des coefficients d'influence employés, et donc de la valeur calculée de la résistivité, le faible écart entre cette valeur et la valeur mesurée permet de penser que la concentration totale des impuretés éventuellement présentes à une teneur inférieure à leur limite de détection (tableau II-IV) est faible en regard de celle des impuretés dosées. On peut donc admettre pour ce métal une teneur totale en impuretés voisine de $5 \cdot 10^{-6}$.

TABLEAU II-IV

Echantillon d'aluminium purifié par zone fondue.
Limite de détection des éléments non décelés (en 10^{-6}).

Se	0,001	U	0,001
Te	0,05	Hf	0,01
Pd	0,001	Ca	0,5
Bi	0,1	Sr	0,5
Au	0,0001	K	0,1
In	0,01	Rb	0,1
Ni	0,3	Cs	0,1
Co	0,005	N	0,2
Terres	0,0001 à	Cl	0,01
rares	0,01	Br	0,01
Ce	0,01	I	0,01
La	0,001		
Ta	0,01		

On voit que, pour le calcul de la teneur globale en impuretés à partir de mesures de résistivité résiduelle, il convient, dans le cas de l'aluminium de zone fondue, d'adopter une contribution moyenne $\frac{\Delta \rho}{\rho_{293}}$ voisine de $30 \cdot 10^{-6}$

pour chaque quantité d'impureté présente égale à une partie par million au lieu de la valeur correspondante de $16 . 10^{-6}$ utilisée dans le cas des aluminiums raffinés.

Dans le cas des mesures de résistivité électrique à la température d'ébullition de l'hydrogène, on ne peut pas déterminer la résistivité résiduelle d'un échantillon en retranchant simplement de sa résistivité à 20,4 °K la contribution due à l'agitation thermique mesurée dans le cas d'un autre aluminium, car la règle de Matthiessen n'est pas rigoureusement suivie, ainsi que nous l'avons vu plus haut, mais la résistivité due à l'agitation thermique à 20,4 °K augmente avec la résistivité résiduelle (fig. I-2).

Bien que sa variation ne soit pas proportionnelle à la résistance résiduelle, on peut dans les limites de concentrations de 2 à $10 . 10^{-6}$ donner la formule approchée suivante permettant de relier la résistivité mesurée à 20,4 °K à la pureté globale de l'aluminium de zone fondue :

$$10^6 \times \frac{R_{20,4}}{R_{293}} = 210 + 44\,C.$$

C étant la concentration en impuretés exprimée en parties par million.

Nous avons largement fait appel à la mesure de la résistivité résiduelle pour contrôler la pureté de l'aluminium purifié par la méthode de la zone fondue afin de perfectionner cette technique [26, 27].

A titre d'exemple, nous avons rassemblé sur le tableau II-V quelques valeurs caractéristiques des résistivités et des titres calculés, mais il ne faut pas perdre de vue qu'il ne s'agit là que de mesures comparatives et que les titres calculés ne prétendent à aucune rigueur.

II. — INFLUENCE DU DIAMÈTRE DES ÉCHANTILLONS SUR LA RÉSISTIVITÉ APPARENTE DE FILS FINS

a) Calcul du libre parcours moyen des électrons et de la résistivité à l'état massif

Nous avons observé un phénomène dont il faut tenir compte lorsque l'on désire caractériser la pureté d'un métal par la valeur de sa résistivité : si le métal est pur, la résistivité mesurée à basse température augmente de façon notable lorsque le diamètre des échantillons diminue.

Tableau II-V

Titres conventionnels d'échantillons d'aluminium de zone fondue calculés d'après la mesure de la résistivité.

	$\frac{\rho_{4,2}}{\rho_{293}} . 10^6$	$\frac{\rho_{20,4}}{\rho_{293}} . 10^{-6}$ *	$\left(\frac{\rho_{20,4}}{\rho_{293}} - \frac{\rho_{4,2}}{\rho_{293}}\right) . 10^{6}$ *	Titre calculé en %
1	235	551	316	99,99922
2		490		99,99937
3	149	424	275	99,9995
4		440		99,99948
5	95			99,99968
6	67	310	243	99,99978

* Résistivité due à l'agitation thermique à 20,4 °K.

1. Aluminium raffiné lingot n° 196 ayant subi 8 passages de la zone fondue.
2. Même métal après 37 passages de la zone fondue.
3. Aluminium purifié par 15 passages de la zone fondue et dont l'analyse a servi à étalonner la méthode.
4. Aluminium super-raffiné ayant subi 8 passages de la zone fondue.
5. Même métal après 15 passages de la zone fondue.
6. Aluminium raffiné de titre 99,997 ayant subi 19 passages de la zone fondue.

On sait que la résistivité électrique d'un métal est due essentiellement aux collisions des électrons de conduction avec les défauts réticulaires, les phonons et les parois extérieures de l'échantillon et qu'elle est donc inversement proportionnelle au libre parcours moyen des électrons, c'est-à-dire à la distance franchie par ceux-ci entre deux collisions. La valeur de ce libre parcours, qui est petite (10^{-5} mm) à la température ambiante, devient voisine du millimètre à très basse température dans le cas d'un métal pur et parfaitement recristallisé. Si l'une des dimensions de l'échantillon se trouve être de cet ordre de grandeur, les chocs contre les parois de ce dernier limitent de façon sensible le libre parcours moyen électronique, ce qui se traduit par un accroissement de la résistivité [28].

En collaboration avec Reich [29, 30], nous avions étudié la variation de la résistivité électrique en fonction de la diminution du diamètre pour des échantillons d'étain de différentes puretés et en particulier d'étain purifié par la méthode de la zone fondue, ce qui nous avait permis de calculer le libre parcours moyen, ainsi que la résistivité de ces métaux à l'état massif.

Nous avons ensuite entrepris une étude semblable dans le cas de l'aluminium et, pour ce faire, nous avons soumis une série de fils cylindriques d'aluminium de quatre puretés différentes (un échantillon d'aluminium raffiné et trois d'aluminium de zone fondue dénommés ZF 1, ZF 2 et ZF 3 par ordre de pureté décroissante), recuits à 600 °C pendant vingt-quatre heures, à des amincissements successifs par attaque chimique à l'aide d'un bain de brillantage. Cette méthode permet de conserver au métal sa structure initiale lorsque l'on passe d'un diamètre à un autre. Nous avons également réduit les sections par tréfilage, opération suivie de recuits de recristallisation. Cette méthode apporte un changement dans la taille et l'orientation des cristaux, mais il s'est révélé que, pour un même métal, la résistivité d'un échantillon obtenu par tréfilage avait la même valeur que celle de l'échantillon de même diamètre préparé par amincissement chimique, ce qui est logique, puisque la résistivité de l'aluminium est isotrope. Les résultats des mesures de résistivité à 4,2 °K et 20,4 °K effectuées après chaque réduction de section sont reportés sur la figure (II-1) en fonction de l'inverse du diamètre. (Nous exprimons ici les résistivités absolues.) En extrapolant les courbes jusqu'à l'axe des ordonnées on obtient la résistivité que présenterait un échantillon de dimensions infinies, c'est-à-dire la résistivité du métal à l'état massif.

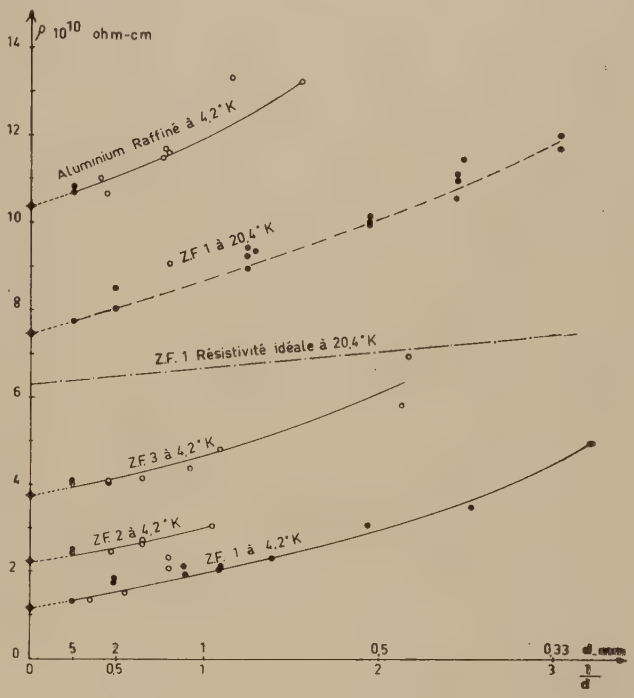


FIG. II-1

Résistivité électrique d'aluminiums de différentes puretés en fonction de l'inverse du diamètre des échantillons :

○ Valeurs expérimentales des échantillons amincis.
● Valeurs expérimentales des échantillons tréfilés.
◆ Valeurs calculées des résistivités ρ_∞ à l'état massif.

Remarquons que dans le cas de l'échantillon le plus pur (ZF 1), la valeur de la résistivité mesurée à 4,2 °K sur un fil de 0,9 mm de diamètre diffère par excès de la résistivité à l'état massif de 80 % et que l'écart est encore de 14 % pour un fil dont le diamètre est de 4 mm, alors que pour un aluminium moins pur (aluminium raffiné) ces écarts sont respectivement de 17 % et de 3 %.

L'acroissement de la résistivité observé lorsque le diamètre diminue, phénomène qui est attribué comme nous l'avons dit à la limitation du libre parcours moyen des électrons par le choc de ceux-ci sur les parois, permet de déterminer ce libre parcours l, ainsi que la résistivité du métal à l'état massif ρ_∞.

Pour établir la formule qui régit cet effet de dimension on peut faire le raisonnement

simplifié suivant : lorsqu'un fil est relativement épais comparé au libre parcours moyen, la densité de courant qui existerait dans le métal à l'état massif pour un même champ électrique appliqué n'est modifiée de façon sensible que dans les régions voisines de la surface du métal. La variation du courant sera donc proportionnelle au périmètre P de la section du conducteur, tandis que le courant moyen sera proportionnel à son aire S. En appelant σ la conductibilité moyenne de l'échantillon et σ_∞ celle du métal à l'état massif, l étant le libre parcours moyen, on peut poser :

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = 1 - K\, l \frac{P}{S}$$

K est une constante sans dimension indépendante de la forme de l'échantillon. On peut choisir la valeur de K qui a été calculée par Fuchs dans le cas de feuilles minces [32].

Des études plus rigoureuses conduites par Mac Donald et Sarginson [33], ainsi que par Dingle [34] ont donné des équations dont le premier terme est de la même forme, mais qui comportent des termes d'exposants plus élevés.

Pour calculer le libre parcours moyen l, ainsi que la résistivité à l'état massif ρ_∞ nous avons utilisé l'équation approchée de Mac Donald et Sarginson qui lie ces grandeurs à la résistivité ρ d'un échantillon de diamètre d dans le cas où la diffusion des électrons est totalement inélastique :

$$\frac{\rho_\infty}{\rho} = 1 - \frac{3\,l}{2\sqrt{\pi}\,d} + \frac{16\,l^2}{5\,\pi^2\,d^2}$$

Le produit $\rho_\infty\ l$ nous a permis d'obtenir la valeur du nombre n d'électrons libres par atome grâce à la formule :

$$n = 1{,}43 \cdot 10^6\ V_A\ (\rho_\infty\, l)^{-3/2}$$

où V_A est le volume atomique de l'aluminium. Cette équation provient de l'identification des expressions de la vitesse V des électrons au sommet de la distribution de Fermi données par la théorie quantique (Sommerfeld) et par la théorie classique pour le modèle de l'électron libre :

$$V = \frac{h}{m}\left(\frac{3\,N}{8\,\pi}\right)^{1/3} = \rho_\infty\ l\ \frac{N\,l^2}{m}$$

Relations où N est le nombre des électrons libres par unité de volume, m, e et l sont la masse, la charge et le libre parcours de l'électron et ρ_∞ la résistivité à l'état massif.

Les valeurs de ρ_∞, de l, du produit $\rho_\infty\ l$ et du nombre n pour les différents échantillons d'aluminium sont reportées sur le tableau II-VI A.

Tableau II-VI

Nature du métal	$\rho_\infty \cdot 10^{10}$ Ω cm	l cm	$\rho_\infty\, l \cdot 10^{11}$ Ω cm²	n
A. - *Calcul à l'aide de la formule de Mac Donald et Sarginson.*				
ZF 1 (4,2 °K)	1,17	0,061	0,71	1,25
ZF 2 (4,2 °K)	2,23	0,035	0,79	1,08
ZF 3 (4,2 °K)	3,76	0,024	0,89	0,89
ZF 1 (20,4 °K)	7,48	0,017	1,30	0,51
Raffiné (4,2 °K) ...	10,39	0,017	1,72	0,33
Moyenne			1,08	0,67
B. - *Calcul à l'aide de la formule de Nordheim.*				
ZF 1 (4,2 °K)	1,06	0,11	1,18	0,59
ZF 2 (4,2 °K)	2,20	0,042	0,94	0,82
ZF 3 (4,2 °K)	3,71	0,029	1,06	0,69
ZF 1 (20,4 °K)	7,50	0,022	1,65	0,35
Raffiné (4,2 °K)	10,4	0,017	1,77	0,32
Moyenne			1,32	0,49

Le fait que les courbes $\rho = f(1/d)$ présentent des portions sensiblement rectilignes dans la zone des grands diamètres, nous a amenés à penser que l'on pouvait utiliser la formule de Nordheim [35] qui lie de façon linéaire le rapport ρ/ρ_∞ et l'inverse du diamètre pour calculer ρ_∞, l et n; les résultats sont reportés sur le tableau II-VI B.

$$\frac{\rho}{\rho_\infty} = 1 + \frac{8\,l}{3\,\pi\,d}$$

Le produit $\rho_\infty\ l$ devrait être une constante pour un métal donné, les écarts que nous observons entre les différents échantillons résultent donc d'erreurs sur les mesures ou de l'imprécision des formules utilisées : le produit $\rho_\infty . l$ semble plus élevé pour les échantillons les plus résistants. Nos valeurs de n sont plus faibles mais du même ordre de grandeur que celles obtenues par Chambers [36] par mesure de l'anomalie d'effet de peau : $\rho_\infty\ l = 0{,}49 . 10^{-11}\ \Omega\,cm^2$ et $n = 2{,}18$ et par Grigorovici [37]. Nous n'avons pas observé de différence notable entre les valeurs des produits $\rho_\infty . l$ de deux échantillons de résistivités voisines dont l'une est purement résiduelle (aluminium raffiné) et l'autre en majeure partie idéale (aluminium ZF 1 mesuré à 20,4 °K).

Cet effet de dimension a été étudié sur d'autres métaux par différents auteurs [38, 39, 40, 41].

b) Variation de la résistivité idéale à l'état massif de l'aluminium de zone fondue entre les températures de 14 et 20,4 °K

Les mesures de résistivité ont été effectuées pour les fils de différents diamètres aux températures comprises entre 2,2 et 4,2 °K et entre 14 et 20,4 °K dans le cas de l'aluminium ZF 1 [42].

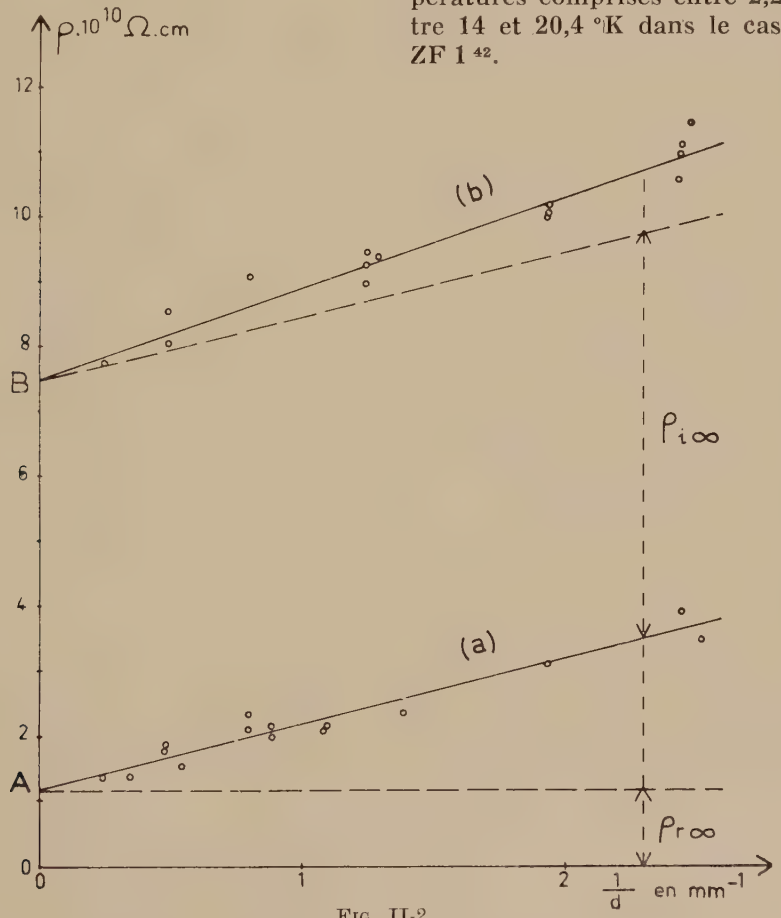


FIG. II-2

Résistivité de l'aluminium de zone fondue en fonction de l'inverse du diamètre des échantillons :

Courbe (*a*) : mesures à 4,2 °K.
Courbe (*b*) : mesures à 20,4 °K

Si nous reportons sur la figure (II-2) la courbe (*a*) représentant la variation de la résistivité ρ_r à 4,2 °K en fonction de l'inverse du diamètre d du fil de cet aluminium, son intersection A avec l'axe des ordonnées définit la résistivité résiduelle du métal à l'état massif $\rho_{r\infty}$. Nous avons choisi la résistivité à 4,2 °K comme résistivité résiduelle, car il s'est vérifié que, pour un fil de gros diamètre par exemple, sa valeur n'était que de 2 % supérieure à celle mesurée à 2,2 °K.

La courbe (*b*) exprimant la variation de la résistivité ρ_T du même métal à la température T °K coupe l'axe des ordonnées en un point B, tel que la différence (OB — OA) définit la contribution à la résistivité due à l'agitation thermique, c'est-à-dire la résistivité idéale d'un milieu aux dimensions infinies que nous appellerons résistivité idéale à l'état massif $\rho_{i\infty}$ du métal à la température T.

Comme les points de la courbe (*a*) semblent s'aligner le long d'une droite, on peut admettre, comme nous l'avons fait plus haut, que la résistivité ρ_r obéit à la loi de Nordheim. $\rho_r = \rho_{r\infty} + \alpha \frac{\rho_{r\infty}}{d} l$, le second terme représentant l'excès de résistivité dû aux chocs des électrons sur les parois (l est le libre parcours moyen électronique, α une constante).

De même, par les points expérimentaux représentant les résistivités à T °K (20,4 °K par exemple) pour les différents diamètres, on peut faire passer une droite (*b*) qui se révèle n'être pas parallèle à la droite (*a*) alors que l'hypothèse de la constance du produit $\rho_\infty l$ exigerait le parallélisme des droites (*a*) et (*b*). L'écart par excès de la résistivité mesurée à 20,4 °K par rapport à la somme de la résistivité résiduelle ρ_r et de la résistivité idéale à l'état massif $\rho_{i\infty}$ s'accroît au fur et à mesure que le diamètre de l'échantillon diminue.

Cet excès peut être attribué, comme le suggère Olsen [41] à un accroissement de la résistivité idéale dû à ce que les chocs électron-phonon qui produisent des déviations d'angle faible jouent un rôle plus important pour amener les trajectoires des électrons à couper les parois dans les échantillons minces que dans les échantillons épais.

Cet écart peut s'expliquer aussi en supposant que la diffusion des électrons sur les parois n'est pas toujours inélastique comme nous l'avions admis et donc que le coefficient α de la formule de Nordheim n'est pas une constante lorsque change la température.

De plus, pour les diamètres les plus faibles, on se trouve dans un domaine où des lois plus compliquées de variation de la résistivité en fonction de l'inverse du diamètre telles que celles de Mac Donald [33] et de Dingle [34] qui font intervenir des termes du second ou du troisième degré en l/d sont seules valables, ce qui exclut que l'on puisse passer de la courbe de résistivité à 4,2 °K à celle correspondant à une température supérieure par une simple translation de module $\rho_{i\infty}$.

Nous avons tracé les courbes $\rho_T = f(1/d)$ pour des températures comprises entre 14 et 20,4 °K à partir de mesures de résistivité correspondant à 4 diamètres différents (0,41; 0,81; 1,24 et 4 mm). L'intersection de ces courbes avec l'axe des ordonnées nous a permis, en soustrayant $\rho_{r\infty}$ d'obtenir les valeurs de la résistivité idéale à l'état massif aux différentes températures qui sont reportées sur le tableau II-VII.

Tableau II-VII

Résistivité idéale à l'état massif pour différentes températures

Température T en °K	14	15,5	16,5	18	19,5	20,4
$\rho_{i\infty} \cdot 10^{10}$ Ω cm	1,58	2,28	2,79	3,90	5,34	6,31

Pour vérifier si la résistivité idéale $\rho_{i\infty}$ variait entre 14 et 20,4 °K suivant une fonction de la puissance nième de la température absolue, nous avons tracé la courbe

$$\log . \rho_{i\infty} = f(\log T) \text{ (fig. II-3).}$$

Celle-ci étant une droite de pente $n = 3,7$, on peut dire que la résistivité idéale à l'état massif est de la forme $\rho_{i\infty} = AT^{3,7}$ avec $\mathbf{A = 9,05 . 10^{-15}}$ si ρ_i est exprimé en Ω cm.

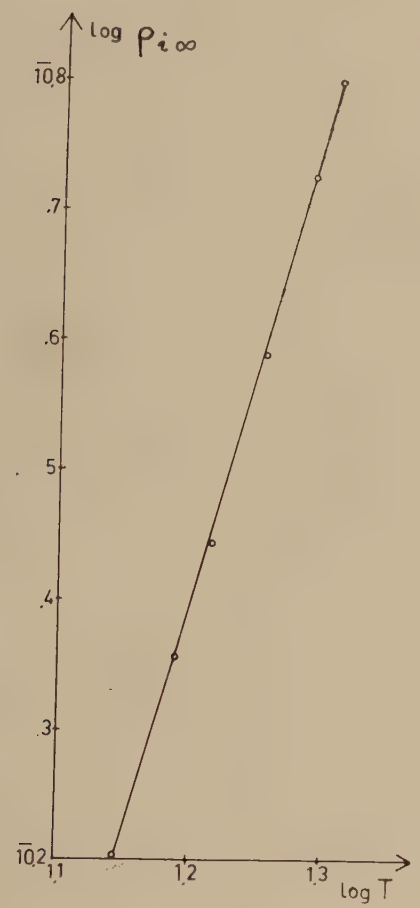


FIG. II-3

Variation du logarithme de la résistivité idéale à l'état massif de l'échantillon d'aluminium de zone fondue en fonction du logarithme de la température absolue.

On peut définir la résistance idéale à une température donnée (20,4 °K par exemple) d'un fil d'aluminium de zone fondue de diamètre donné de la manière suivante : on soustrait pour chaque diamètre la résistivité mesurée à 4,2 °K de celle mesurée à 20,4 °K; ou voit d'après la courbe en traits mixtes de la figure II-1 que cette grandeur augmente légèrement lorsque le diamètre diminue.

Les courbes représentant la variation de la résistance idéale ainsi calculée pour les diamètres considérés en fonction de la température entre 14 et 20,4 °K forment un faisceau qui va en divergeant lorsque la température augmente (fig. II-4) et les représentations $\log . \rho_i = f(\log T)$ donnent des droites dont les coefficients angulaires varient de 3,1 pour le diamètre de 0,4 mm utilisé par Caron, à 3,7 pour la résistivité idéale à l'état massif (fig. II-5).

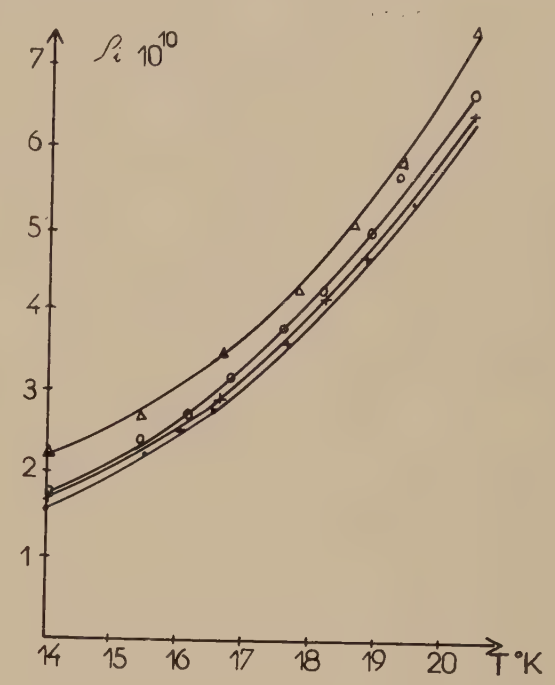


FIG. II-4

Variation entre 14 et 20,4 °K de la résistivité idéale d'échantillons d'aluminum de zone fondue de différents diamètres. De haut en bas :

1 : $\phi = 0,41$ mm; 2 : $\phi = 1,25$ mm;
3 : $\phi = 4$ mm; 4 : $\rho_{i\infty}$ calculée.

En résumé, entre 14 et 20,4 °K la résistivité à l'état massif de l'échantillon d'aluminium considéré, somme des résistivités résiduelles $\rho_{r\infty}$ et idéale $\rho_{i\infty}$, peut donc être représentée par la formule :

$$\rho_\infty = 1,17 . 10^{-10} + 9,05 . 10^{-15} T^{3,7} \Omega \text{ cm.}$$

Si l'on exprime la résistivité à T °K par le rapport de la résistivité à T °K à la résistivité à la température ambiante, on peut l'écrire :

$$\left(\frac{\rho_T}{\rho_{293\ °K}}\right) = 44{,}3 \cdot 10^{-6} + 0{,}34 \cdot 10^{-8}\ T^{3{,}7}$$

car $\rho_{293\ oK}$ est égale à $2{,}64 \cdot 10^{-6}$ Ω cm.

La figure II-6 représente la variation de la conductibilité électrique (exprimée par le rapport ρ_{293}/ρ_T) en fonction de la température pour des fils de différents diamètres de l'échantillon d'aluminium de zone fondue (courbes 5 à 9). Nous avons reporté, à titre de comparaison, les conductibilités d'échantillons d'aluminium moins purs dont les mesures sont dues à Caron (courbes 1 à 4).

A 4,2 °K la résistivité à l'état massif de l'aluminium de zone fondue le plus pur de titre 99,9998 % correspond à un rapport de conductibilité $\rho_{293\ oK}/\rho_{4,2} = 22\,600$.

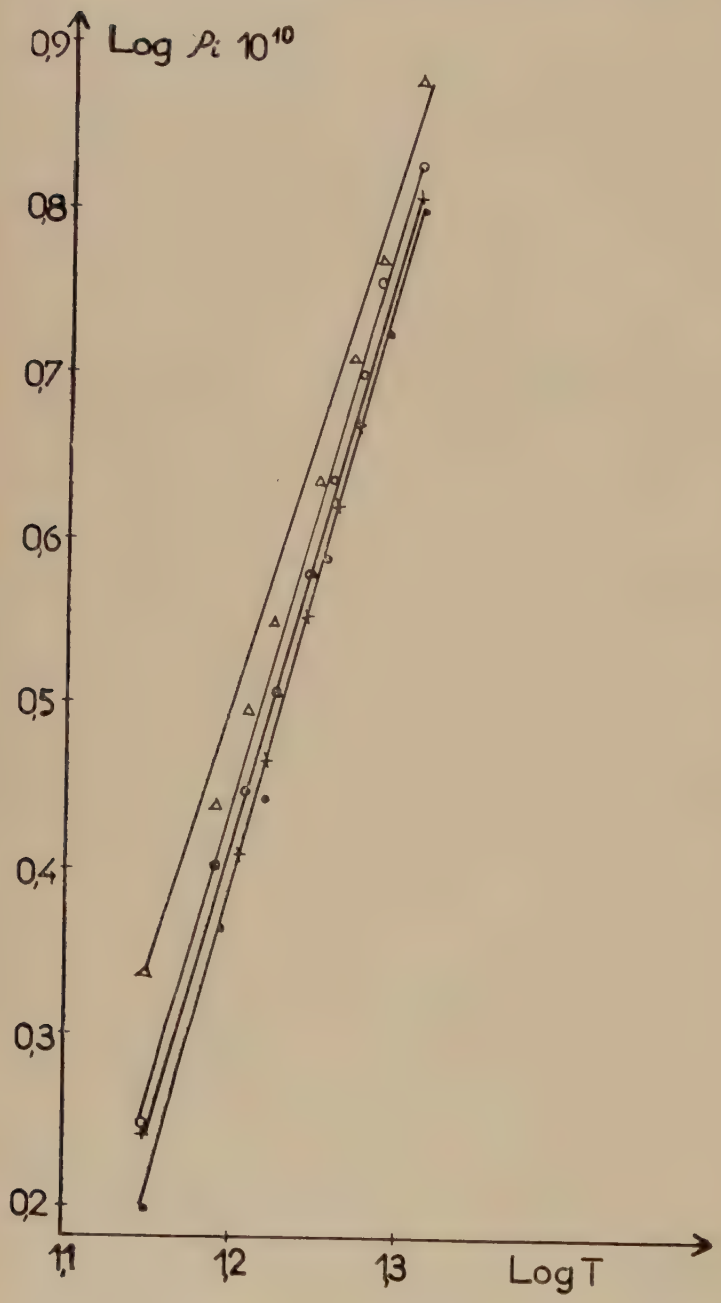


FIG. II-5

Représentation en coordonnées logarithmiques des résultats de la figure II-4.

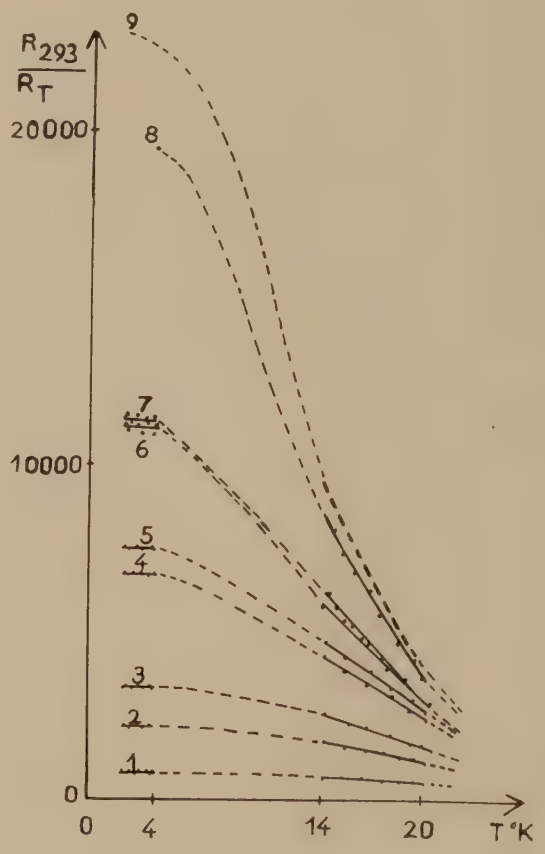


FIG. II-6

Variation de la conductibilité (exprimée par le rapport $R_{amb.}/R_{T°K}$) avec la température de mesure.
Echantillons mesurés par Caron.

1. Aluminium raffiné de titre 99,99 %.
2. Aluminium raffiné de titre 99,997 %.
3. Aluminium de zone fondue de titre 99,9991 %.
4. Aluminium de zone fondue de titre 99,9997 %.

Echantillons d'aluminium de zone fondue de titre 99,9998 % de diamètres différents :

5. ϕ = 0,41 mm
6. ϕ = 0,81 mm
7. ϕ = 1,24 mm
8. ϕ = 4 mm
9. Extrapolation pour un milieu de dimensions infinies.

CHAPITRE III

Sensibilité à la corrosion intercristalline dans l'acide chlorhydrique de l'aluminium de zone fondue

On sait que l'aluminium pur recristallisé présente une corrosion préférentielle des joints de grains dans l'acide chlorhydrique. Lacombe et Yannaquis [43, 44] ont mis en évidence l'influence des facteurs cristallographiques, en particulier les désorientations entre grains adjacents, sur l'importance de cette corrosion. De nombreux auteurs ont montré l'influence de la pureté du métal et des traitements thermiques sur la vitesse de l'attaque [45, 46, 47, 48].

Des études préliminaires nous ayant permis de comparer l'aptitude à la corrosion des échantillons d'aluminium ultra-pur préparé par la méthode de la zone fondue et d'aluminium raffiné par double électrolyse [49], nous avons repris de façon plus profonde l'examen du comportement du métal de zone fondue.

I. — CORROSION DE L'ALUMINIUM DE ZONE FONDUE DANS L'ACIDE CHLORHYDRIQUE PUR CONCENTRÉ

Les plaquettes laminées à 1 mm d'épaisseur sont recuites à 300° ou à 620 °C, ce qui donne un métal recristallisé à grains de 1 à 5 mm de diamètre. Certaines sont trempées à l'eau, d'autres refroidies lentement dans le four. Après polissage électrolytique elles sont immergées dans de l'acide chlorhydrique purifié par distillation. Des échantillons d'aluminium de zone fondue de plusieurs puretés et des échantillons d'aluminium raffiné ont été étudiés.

Les micrographies sont prises à travers la paroi de la cuve pour ne pas perturber le cours du phénomène.

a) Influence de la pureté du métal et des traitements thermiques qu'il a subis sur sa corrosion dans l'acide chlorhydrique à 22 %

Dans les échantillons recuits à 600° et refroidis lentement l'attaque est lente; dans le cas de l'aluminium de zone fondue le plus pur on observe un temps d'incubation avant l'attaque fissurante accompagnée de dégagement d'hydrogène.

Après vingt jours d'immersion, la légère différence de niveau entre grains adjacents révélée au départ par le polissage électrolytique est d'abord soulignée par une attaque en forme de V (fig. III-1), puis la fissuration plus profonde de certains joints se développe, elle est fortement visible après quatre-vingts jours (fig. III-2). La surface de certains cristaux a conservé l'éclat du poli électrolytique, tandis que d'autres sont gravés ou recouverts d'une couche bleutée.

Par comparaison, on voit sur un échantillon d'aluminium raffiné de titre 99,997 % un début de fissuration et d'attaque superficielle après vingt jours d'immersion (fig. III-3).

L'attaque des joints est plus lente dans le cas des échantillons de zone fondue recristallisés à 300° que dans ceux qui ont subi un recuit à plus haute température, le gravage de surface est légèrement plus important (fig. III-4).

La corrosion des joints est plus rapide pour les échantillons trempés à l'issue du recuit à 620 °C que sur les échantillons refroidis lentement : sur le métal de zone fondue, on observe après quatre-vingts jours d'immersion une dissolution de certains joints sur toute la profondeur de la plaquette et sur une largeur de 0,1 mm, alors qu'il n'y a eu qu'une attaque minime de la surface (fig. III-5).

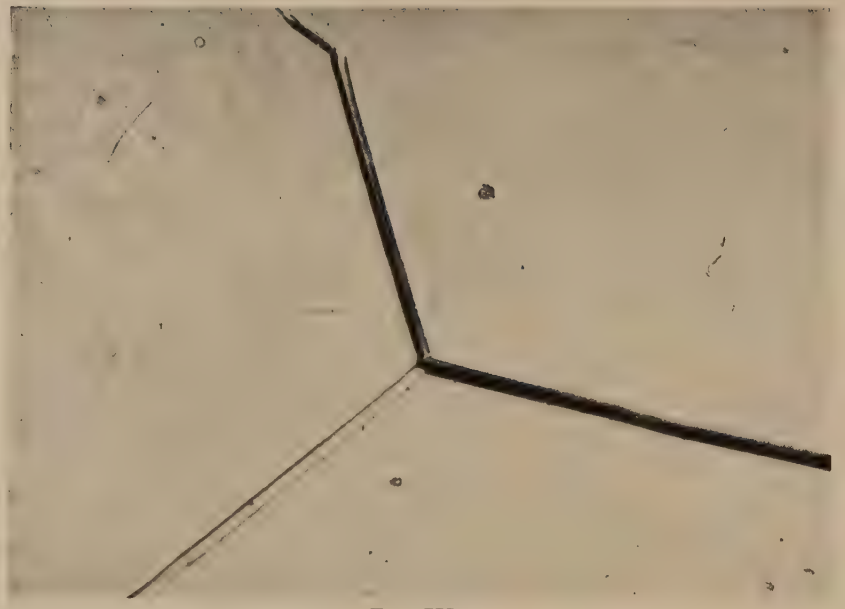


FIG. III-1

Echantillon d'aluminium de zone fondue après 20 jours d'immersion dans l'acide chlorhydrique à 22 % (× 250).

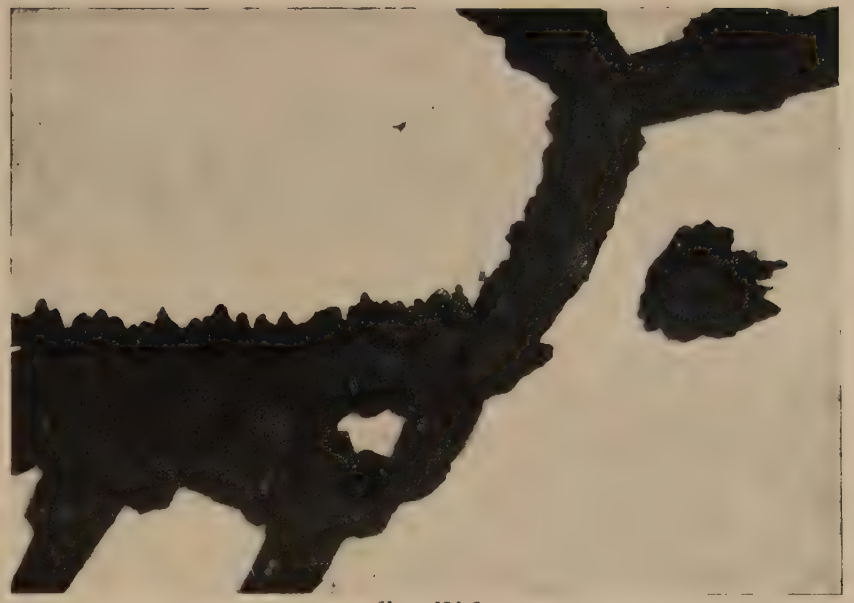


FIG. III-2

Echantillon d'aluminium de zone fondue après 80 jours d'immersion dans l'acide chlorhydrique à 22 % (× 65).

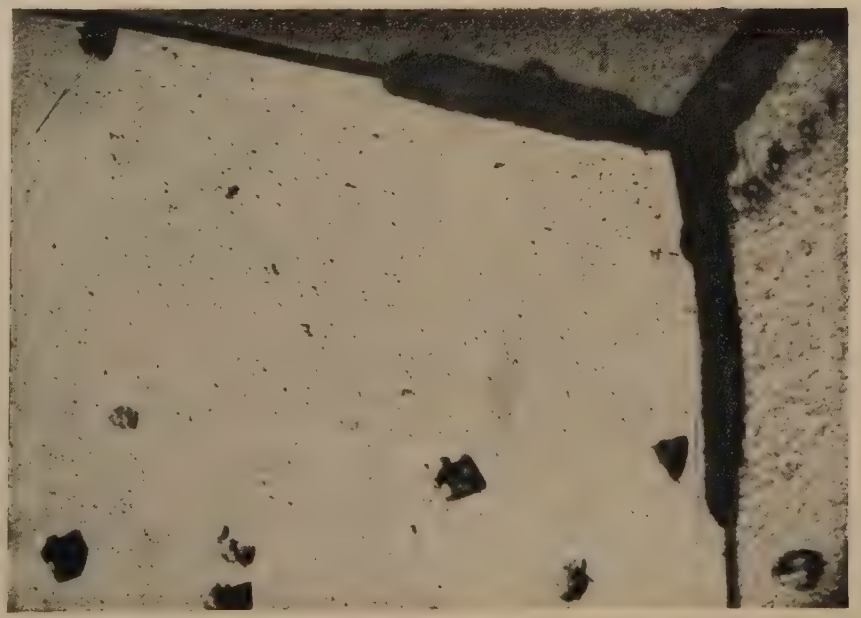


FIG. III-3

Echantillon d'aluminium raffiné de titre 99,997 % après 20 jours d'immersion dans HCl 22 % (× 250).

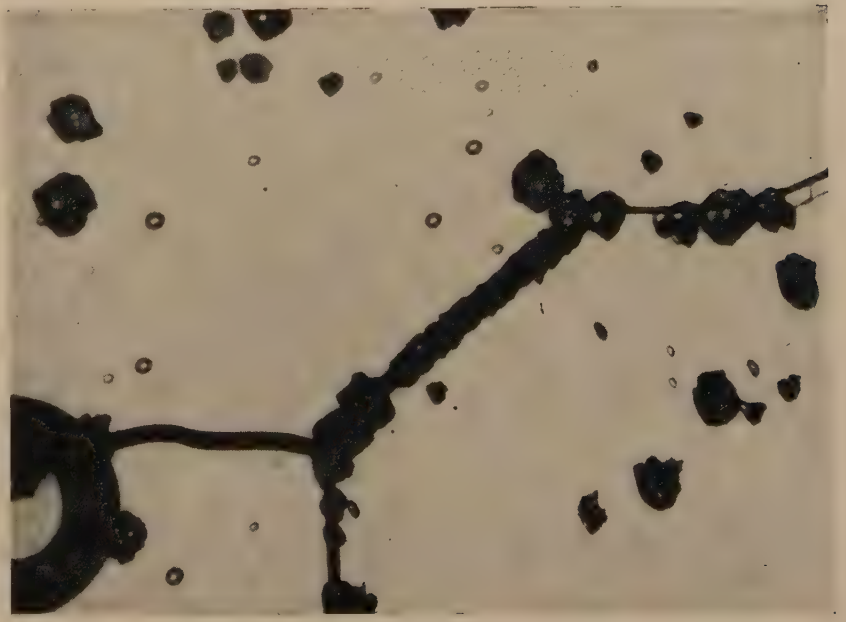


FIG. III-4

Aluminium de zone fondue recuit à 300 °C. Echantillon après 80 jours dans HCl 22 % (× 65).

FIG. III-5

Echantillon d'aluminium de zone fondue recuit à 600° et trempé et ayant subi 80 jours d'immersion dans l'acide chlorhydrique 22 % (× 65).

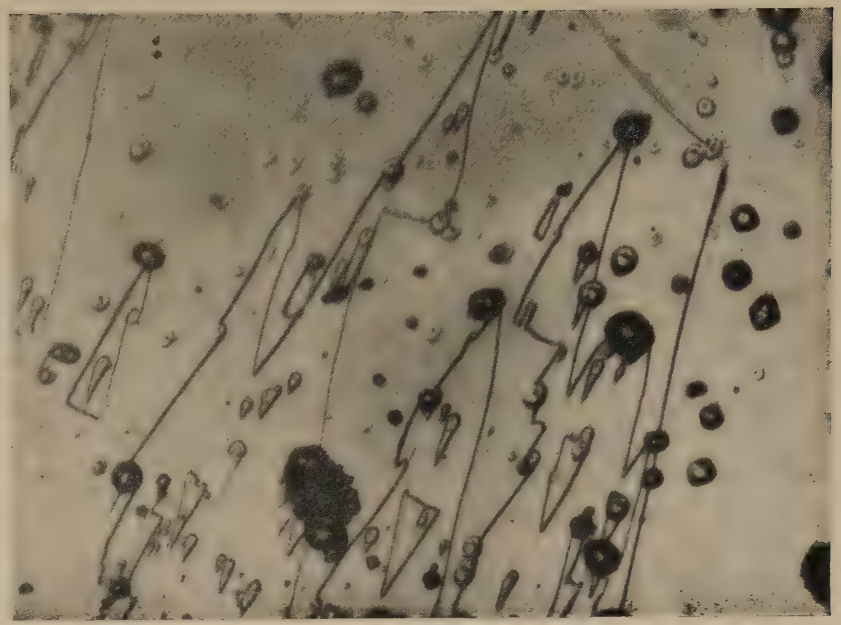


FIG. III-6

Aspect de la surface d'un échantillon d'aluminium de titre 99,993 % après 22 jours d'immersion dans l'acide chlorhydrique 22 % (× 65).

FIG. III-7

Même échantillon que la figure III-5. ▶
Examen en lumière oblique (× 65).

L'attaque est plus importante principalement en surface sur des échantillons de zone fondue un peu moins purs (de titres 99,9996 %) que sur les meilleurs (99,9998 %).

Les contours de polygonisation ne sont pas visibles sur les échantillons trempés; sur les échantillons refroidis lentement ils apparaissent sous forme de lignes de fines piqûres; on en rencontre plus rarement dans le cas des échantillons les plus purs. Ce résultat est logique si l'on suppose qu'au-dessus d'une certaine température l'atmosphère d'atomes de soluté se dilue dans le réseau et que c'est seulement lorsque le refroidissement est assez lent que cette atmosphère de Cottrell a le temps de se condenser au centre de chaque ligne de dislocation et ainsi de sensibiliser les sous-joints [50].

b) Influence de l'état de surface sur le développement de la corrosion

Lors de nos essais de corrosion par immersion prolongée dans l'acide chlorhydrique à 22 %, il y eut des cas où nous n'avons pas observé d'attaque fissurante même après quatre-vingts jours d'immersion, mais seulement un fossé en forme de V et un léger gravage de surface; par contre, lorsque la fissuration se produit, l'attaque se poursuit de façon très importante dans les points privilégiés où elle a été amorcée [51], ce qui est prévisible puisque l'on a une surface anodique, très petite par rapport aux surfaces cathodiques comme l'a signalé Jacquet [52].

La surface de certains cristaux a conservé macrographiquement son brillant initial, mais elle a subi cependant une certaine attaque, comme le montrent les différences de niveau aux contours limitant certaines plages (fig. III-6).

On doit noter que la surface du métal polie électrolytiquement et lavée à l'eau avant immersion dans l'acide chlorhydrique s'est déjà recouverte spontanément d'une mince pellicule d'oxyde. Cette dernière (observée par Metzger et Intrater par diffraction électronique) est d'autant plus importante que l'immersion dans l'acide est plus longue. Elle est visible, par exemple, en éclairage oblique sur un échantillon d'aluminium de zone fondue après quatre-vingts jours d'immersion (fig. III-7). Elle doit avoir un effet protecteur d'autant plus important que le métal est plus pur et qu'elle est plus homogène.

D'après Owe Berg [53], la vitesse de dissolution de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique est régie par la vitesse de dissolution de la couche protectrice d'alumine. Le mécanisme est complexe, mais permet de prévoir des sites privilégiés :

$$Al(OH)_3 + 3\,HCl \rightarrow AlCl_3 + 3\,H^+\,ads + 3\,OH^-\,ads$$

$$Al + 3\,H^+\,ads \rightarrow Al^{+++} + 3\,H$$

$$Al^{+++} + 3\,OH^-\,ads \rightarrow Al(OH)_3$$

Nous avons vu que le polissage électrolytique de la surface du métal conduit à une attaque strictement intercristalline, lors de l'immersion dans l'acide chlorhydrique; cela signifie-t-il que ce polissage soit indispensable pour observer cette fissuration ? Nous avons immergé dans l'acide chlorhydriyque un échantillon d'aluminium de zone fondue dont une moitié était polie électrolytiquement et l'autre simplement décapée à la soude.

La corrosion était limitée à des piqûres superficielles espacées et à l'attaque des joints intercristallins dans la plage polie électrolytiquement, la dissolution des contours intergranulaires s'est produite également dans la plage décapée à la soude, mais sa surface a subi un gravage appréciable.

II. — INFLUENCE DE LA PURETÉ DU RÉACTIF SUR LE MÉCANISME DE LA CORROSION

La corrosion est beaucoup plus lente dans l'acide chlorhydrique dilué (contenant 10 % d'HCl en poids) que dans l'acide concentré; en particulier on n'observe pas la fissuration profonde des joints de grains. L'attaque des échantillons les plus purs est infime, tandis que la surface d'un aluminium de zone fondue moins pur est finement gravée.

Des additions au réactif, comme par exemple de cuivre [54], peuvent amorcer la corrosion fissurante. Afin d'expliquer ce mécanisme,

nous avons immergé des échantillons d'aluminium dans de l'acide chlorhydrique contenant 0,5 p.p.m. de cuivre qui avait été marqué par l'isotrope 64 Cu de période 12,8 h produit par irradiation aux neutrons.

Après un séjour de vingt-quatre heures, l'échantillon sorti du bain, lavé et séché était appliqué sur une pellicule photographique. L'autoradiographie, qui permet de localiser le cuivre déposé sur le métal, révèle (fig. III-8) que ce dépôt n'est pas uniforme, ce qui montre que la présence de cuivre dans le réactif amorce une corrosion importante et très localisée. On comprend ainsi pourquoi l'acide chlorhydrique pur du commerce provoque une attaque plus rapide que l'acide purifié par distillation.

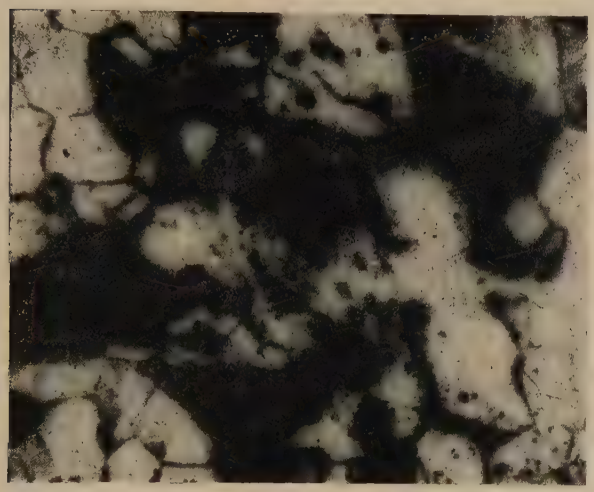


FIG. III-8
Autoradiographie d'un échantillon d'aluminium plongé dans de l'acide chlorhydrique contenant 5 p.p.m. de cuivre radioactif (× 8).

III. — INFLUENCE DE FAIBLES ADDITIONS DE FER OU DE CUIVRE A L'ALUMINIUM DE ZONE FONDUE SUR SA SENSIBILITÉ A LA CORROSION INTERCRISTALLINE

Pour étudier l'influence particulière des impuretés présentes dans le métal sur la vitesse de corrosion, nous avons ajouté 30 p.p.m. de fer à de l'aluminium de zone fondue. Certains échantillons ont été trempés à l'eau à l'issue du recuit à 600 °C, d'autres ont subi un recuit de dix heures à 400 °C, ce qui, d'après Wyon et Lacombe [55, 56], provoque une réactivité particulière vis-à-vis des réactifs micrographiques à cause du début de la précipitation du fer.

Après cinq jours de corrosion dans l'acide chlorhydrique, les joints de grains de l'échantillon témoin d'aluminium de zone fondue sont légèrement marqués et la surface faiblement teintée de bleu. Dans le cas de l'échantillon contenant 30 p.p.m. de fer et ayant subi une trempe à l'eau à l'issue du recuit à 600°, l'attaque du joint est plus importante que pour le métal pur et on observe un début de gravage homogène de certains cristaux.

Sur l'échantillon recuit dix heures à 400° on a des piqûres nombreuses à la surface mais qui laissent un liseré inattaqué le long du joint de grain. On admet qu'il y a eu un début de précipitation du fer en sursaturation à cette température. Par diffusion, la zone voisine du joint a été appauvrie en fer, fer

FIG. III-9
Echantillon d'aluminium contenant 30 p.p.m. de fer et recuit 10 heures à 400°. Immersion 5 jours dans l'acide chlorhydrique; examen en lumière oblique (× 125).

qui s'est rassemblé selon les hypothèses dans le contour intergranulaire lui-même. Dans le cœur du cristal de petits amas se sont formés et ont donné des amorces de piqûres (fig. III-9). Nous verrons au chapitre IV qu'il n'a pas été possible d'observer micrographiquement des précipités après ce traitement thermique.

Dans des échantillons d'aluminium de zone fondue additionnés de 30 p.p.m. de cuivre, l'attaque est accélérée fortement tant aux joints qu'en surface, ce qui confirme la grande influence de cet élément sur la corrosion de l'aluminium.

En résumé, on peut distinguer deux processus de corrosion différents :

1) Dans l'acide chlorhydrique dilué, l'attaque du joint donne naissance à un fossé en forme de V. Elle est plus rapide si le métal est moins pur.

2) Dans l'acide chlorhydrique à 20 %, la corrosion donne naissance à une fissuration profonde; cette attaque est parfois longue à se déclencher comme dans le cas de l'aluminium de zone fondue le plus pur, mais elle est purement intercristalline par suite de la bonne conservation de la surface. Deux hypothèses peuvent expliquer la corrosion intercristalline de l'aluminium de haute pureté :

— Elle peut être due à la structure propre du joint qui est un réseau de transition sous la dépendance de l'orientation relative des cristaux contigus : le joint serait intrinsèquement anodique dans les solutions concentrées d'acide chlorhydrique.

— Cette attaque peut être due à un effet électrochimique lié à une concentration anormale des traces d'impuretés dans les joints de grains. En particulier, les traitements thermiques qui modifient la répartition structurale des éléments étrangers qui sont, soit plus électropositifs, soit plus électronégatifs que l'aluminium, ont une influence sur la vitesse de l'attaque et sur la différence entre le joint intercristallin et le cœur du métal.

CHAPITRE IV

Etude de la recristallisation d'échantillons d'aluminium additionnés de fer à de faibles teneurs

I. — EVOLUTION DE LA RÉSISTIVITÉ ELECTRIQUE D'ECHANTILLONS D'ALUMINIUM ADDITIONNÉS DE FER, AU COURS DE RECUITS A DES TEMPÉRATURES SUPÉRIEURES A LA TEMPÉRATURE AMBIANTE

a) Introduction

Lors d'une étude sur des fils d'aluminium raffiné de titre 99,99 % soumis après tréfilage à des recuits isochrones à des températures croissantes, Caron a remarqué que la conductibilité électrique, après avoir atteint une valeur maximale pour un recuit à 380-400 °C, diminuait après des recuits à des températures plus élevées. Il a montré que cette variation provenait de la mise en solution progressive de fer présent dans ce métal à une teneur voisine de 0,00095 atome %, soit $9{,}5 \cdot 10^{-6}$. En effet, la solubilité de cette impureté dans l'aluminium est seulement de $4{,}2.10^{-6}$ à 400 °C, elle est beaucoup plus grande à 600 °C [57]. Le changement de la quantité de fer en solution peut modifier les propriétés du métal.

Après avoir déterminé au préalable les conditions de traitement des éprouvettes qui conduisaient à un état d'équilibre bien défini, c'est-à-dire soit à une mise en solution complète du fer, soit à la précipitation du composé Al_3Fe, nous avons étudié de façon systématique l'influence particulière de cette impureté sur la recristallisation de l'aluminium de zone fondue, en opérant sur un certain nombre d'alliages à différentes teneurs.

b) Description des techniques opératoires

Pour nos études de la recristallisation après écrouissage à température ambiante, nous procédons comme suit : nous découpons dans le métal une petite prise parallélépipédique que nous corroyons, le cas échéant, à la presse ou au laminoir et que nous soumettons à un recuit que nous appellerons « préliminaire ».

L'écrouissage est ensuite opéré selon l'un des deux modes suivants :

Premier mode : La section de l'échantillon est réduite progressivement dans un laminoir à gorges puis dans des filières qui amènent son diamètre à 0,8 ou à 0,41 mm. L'ensemble de cet écrouissage correspond à une réduction de la section de 90 % et de 95 % respectivement.

Deuxième mode : L'épaisseur du parallélépipède est réduite au taux de $\frac{e_o - e}{e_o} = 97\ \%$ par laminage unidirectionnel en plusieurs passes dans un laminoir plan.

Les recuits sont effectués à l'air dans des fours à moufle, les échantillons étant placés entre des plaquettes d'aluminium raffiné destinées à les protéger après chaque recuit des écrouissages accidentels et à égaliser la température dans le four. Nous mesurons la résistivité à la température de l'hydrogène liquide que nous exprimons par le nombre

$$\rho_H = R_{20,4\ °K} / R_{293\ °K} \times 10^6$$

Nous avons comparé en particulier les échantillons d'aluminium suivants :

— Un lingot d'aluminium raffiné n° 196 de titre global 99,994 % contenant environ 0,00019 atome % de fer, soit 1,9 atomes de fer pour 10^6;

— Un lingot d'aluminium raffiné n° 308 de même titre global mais contenant 0,00066 atome % de fer;

— Un lingot d'aluminium raffiné de titre 99,99 % contenant 0,0014 atome % de fer;

— Deux alliages préparés à partir de cet aluminium raffiné et contenant 0,0037 atome % et 0,014 atome % de fer;

— Une série d'alliages contenant de 0,0002 à 0,0182 atome % de fer préparés à partir de l'aluminium de zone fondue de la façon suivante : un alliage-mère était obtenu par réduction de chlorure ferreux par l'aluminium chauffé sous vide à une température de 800 °C puis coulé dans une lingotière démontable en graphite. Les autres teneurs étaient atteintes par dilution de cet alliage-mère dans de l'aluminium purifié par zone fondue.

c) Influence de la vitesse de refroidissement des échantillons après recuit à haute température sur la valeur de la résistivité de l'aluminium

Afin d'obtenir des résultats reproductibles après les différents recuits, il fallait au préalable choisir l'un des trois modes de refroidissement suivants : refroidissement dans le four, trempe à l'air calme et trempe à l'eau et, pour ce faire, déterminer s'ils avaient une incidence sur la valeur mesurée de la résistivité. Les résultats sont rassemblés sur le tableau IV-I, où nous avons reporté l'excès de résistivité par rapport aux échantillons refroidis dans le four après un recuit à 600 °C.

Sur de l'aluminium 99,994 % n° 196 qui ne contient que 1,9 atomes de fer pour 10^6 nous avons noté, en comparant aux échantillons refroidis dans le four, une augmentation de résistivité de

$$\Delta\rho_H = \frac{\Delta\rho_{20,4}}{\rho_{293}} \cdot 10^6 = 40$$

après une trempe à l'air et de 240 après une trempe à l'eau. Ceci peut s'expliquer par la conservation de lacunes gelées par la trempe ou par la création de défauts par déformation sous l'influence des contraintes dues au refroidissement trop brutal.

TABLEAU IV - I

Augmentation de la résistivité électrique de différents échantillons d'aluminium apportée par un refroidissement rapide.

	Trempe à l'air	Trempe à l'eau
Al n° 196 ..	40	240
Al n° 308 ..	40	510
Al à 0,014 % de fer	320	720

L'aluminium n° 308 contenant $6{,}6.10^{-6}$ de fer présente après refroidissement à l'air un excès de $\Delta\rho_H = 40$ par rapport à la résistivité du métal refroidi dans le four et un excès de 510 après trempe à l'eau. Ces différences sont respectivement 320 et 720 pour l'alliage à 0,014 % de fer.

On a donc une augmentation de résistivité d'autant plus forte que le refroidissement est plus rapide et que la teneur en impuretés est plus élevée. Ceci peut s'expliquer de la manière suivante : D'une part la trempe maintient tout le fer à l'état dissous, alors qu'une certaine proportion peut commencer à précipiter pendant un refroidissement lent; d'autre part, dans le cas d'un refroidissement rapide, les impuretés qui ont tendance à s'associer avec les défauts n'ont pas le temps de se condenser comme dans le cas d'un refroidissement dans un four et ainsi de diminuer la résistivité par relaxation des tensions qu'elles provoquaient [58].

Nous adopterons le refroidissement à l'air à l'issue des recuits car il permet de bien définir leur durée, de négliger le phénomène de précipitation durant le refroidissement et de ne pas introduire de défauts.

d) Evolution de la résistivité d'échantillons de différentes puretés au cours de recuits isochrones à des températures croissantes

Afin de déterminer de façon quantitative dans un large domaine de teneurs l'influence de la mise en solution du fer sur la résistivité électrique de l'aluminium nous avons opéré de la façon suivante :

Après écrouissage de 95 % les échantillons subissent des recuits successifs de 4 jours à des températures croissant de 50° en 50°; une mesure de résistivité est effectuée après chacun des recuits. Les valeurs sont reportées sur la figure IV-1.

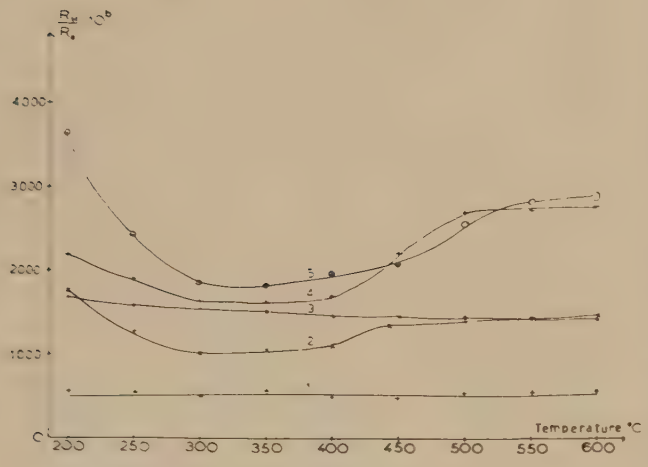


FIG. IV-1

Evolution de la résistivité électrique au cours de recuits isochrones de 4 jours pour 5 échantillons d'aluminium de différentes puretés :

1. Aluminium de zone fondue.
2. Aluminium de titre 99,994 % lingot n° 308.
3. Aluminium de titre 99,994 % lingot n° 196.
4. Aluminium à 0,0016 % de fer.
5. Aluminium de titre 99.99 %.

Les métaux les plus purs présentent les phénomènes les plus simples : lorsque la recristallisation est achevée, la résistance reste en palier. C'est le cas de l'aluminium de zone fondue (courbe 1) et de l'aluminium raffiné lingot n° 196 (courbe 3).

Sur la courbe n° 2 relative à l'aluminium n° 308 qui contient $6{,}6.10^{-6}$ de fer, on observe d'abord une baisse de la résistivité correspondant à la fin de la recristallisation, puis une nette montée de la résistance entre 400 et 450 °C qui correspond à la mise en solution du fer qui était en partie précipité. Au-dessus de cette température, la courbe reste en palier puisque l'on avait atteint la mise en solution totale.

La résistivité de l'aluminium de titre 99,99 % (courbe 4) qui contient 14.10^{-6} de fer passe par un minimum puis présente une montée plus accentuée; la courbe n° 5 relative à un alliage confirme que c'est le fer, ajouté ici à la teneur de 16.10^{-6} à de l'aluminium de zone fondue, qui provoque ce phénomène.

La différence entre les valeurs de la résistance mesurée après recuit à 600° et après recuit à 400° doit être proportionnelle à la quantité de fer au-dessus de $4{,}2.10^{-6}$ présente dans le métal et qui peut donc passer de l'état précipité à l'état dissous. A 350 °C la résistivité devrait être inférieure à celle que l'on observe à 400 °C puisque la solublilité du fer est encore plus faible à cette température ($1{,}5.10^{-6}$), mais il semble que la précipitation de si faibles teneurs d'éléments étrangers ne soit pas complète car les différences entre les valeurs de résistivité correspondant à ces deux températures sont inférieures à celles que l'on pourrait attendre.

Sur le tableau IV-II sont rassemblés les résultats des mesures de résistivité effectuées après les recuits à 350 et à 620 °C sur des métaux contenant différentes teneurs de fer. L'écart $\Delta \rho_H$ entre les valeurs correspondant à ces deux températures n'est pas rigoureusement proportionnel à la quantité de fer précipitable théoriquement dans le cas des teneurs inférieures à 25.10^{-6}. Pour les échantillons d'aluminium plus riches en fer, $\Delta \rho_H$ est égal à 190 pour chaque 10^{-6} qui passe en solution, soit, en l'exprimant en résistivité absolue, 5,8 $\mu\Omega$ cm par atome pour cent.

e) Influence de la répartition des impuretés sur la recristallisation de l'aluminium raffiné

Ayant observé que l'évolution de la recristallisation n'était pas toujours reproductible d'un échantillon à un autre du même métal, nous avons cherché à voir si des irrégularités dans la répartition des impuretés avant l'écrouissage pouvaient avoir une influence. Bien entendu, ce phénomène ne se produit pas quand le métal est très pur et nos expériences ont porté sur un aluminium de titre conventionnel 99,99 %.

TABLEAU IV - II

Résistivité électrique à la température de l'hydrogène liquide d'échantillons d'aluminium après recuits à deux températures différentes.

Teneur en fer en 10^{-6}	$\rho_H.10^6$ à 350 °C	$\rho_H.10^6$ à 620 °C	$\Delta\rho_H$ par 10^{-6}Fe
Al de zone fondue			
0,1	480	448	
Al de zone fondue additionné de fer			
2	1.270	1.300	60
3,8	1.750	1.950	106
8,4	2.630	3.490	123
25	1.760	6.970	218
65	1.800	11.220	146
131	1.780	28.700	202
182	2.850	36.600	187
Al raffiné de titre 99,99 %			
14	1.850	2.800	76
Al raffiné n° 308			
6,6	1.030	1.410	75

Nous avons comparé l'évolution de 3 groupes de 2 fils préparés à partir d'un même métal après des traitements préliminaires différents :

— Le premier provenait du tréfilage direct d'un prélèvement effectué sur le lingot d'origine (échantillon n° 1);

— Le second provenait du tréfilage d'un barreau que nous avions fondu et qui présentait une structure de solidification dendritique (échantillon n° 2);

— Le troisième échantillon avait été homogénéisé avant tréfilage par un recuit à 600 °C, ce qui avait aussi pour effet de mettre en solution solide le fer présent dans l'aluminium (échantillon n° 3).

Les courbes représentant la variation de la résistance électrique en fonction de la température de recuit sont reportées sur la figure IV-2. Nous notons dans les trois cas une diminution de la résistivité due à la recristallisation, puis un palier suivi d'une remontée lorsque la température s'élève, mais dès le premier recuit, la valeur de la résistance est différente suivant le traitement subi par le métal avant le tréfilage.

L'échantillon n° 2, tréfilé à partir du barreau fondu qui présentait des ségrégations importantes des impuretés est presque entièrement recristallisé dès la température de 250 °C : la valeur de la résistivité atteinte après recuit à 400° est faible ($\rho_H = 1640$) et indique une pureté plus grande que la moyenne des échantillons de ce métal ($\rho_H = 2.300$). C'est la pureté des zones du métal correspondant aux axes dendritiques qui se sont purifiés lors de la solidification, les impuretés s'étant rassemblées dans les espaces interdendritiques ainsi que nous l'avons montré par la méthode autoradiographique; nous avions observé cette valeur de la résistivité avant le tréfilage sur l'échantillon fondu et resolidifié (voir plus haut tableau I-I).

Le fil provenant d'un barreau homogénéisé (courbe n° 3) présente après recuit à 150° une résistivité plus élevée que l'échantillon précédent, ce qui peut s'expliquer par le fait que la présence des impuretés en solution solide

homogène retarde la recristallisation. Nous constatons que la résistance électrique diminue lors des recuits entre 250° et 350 °C, ce qui montre que c'est dans ce domaine de température que s'achève la recristallisation et que se produit la précipitation du fer. De 350° à 400 °C la résistance de ce fil prend une valeur de palier proche de la valeur moyenne rencontrée pour ce métal (ρ_H voisin de 2300).

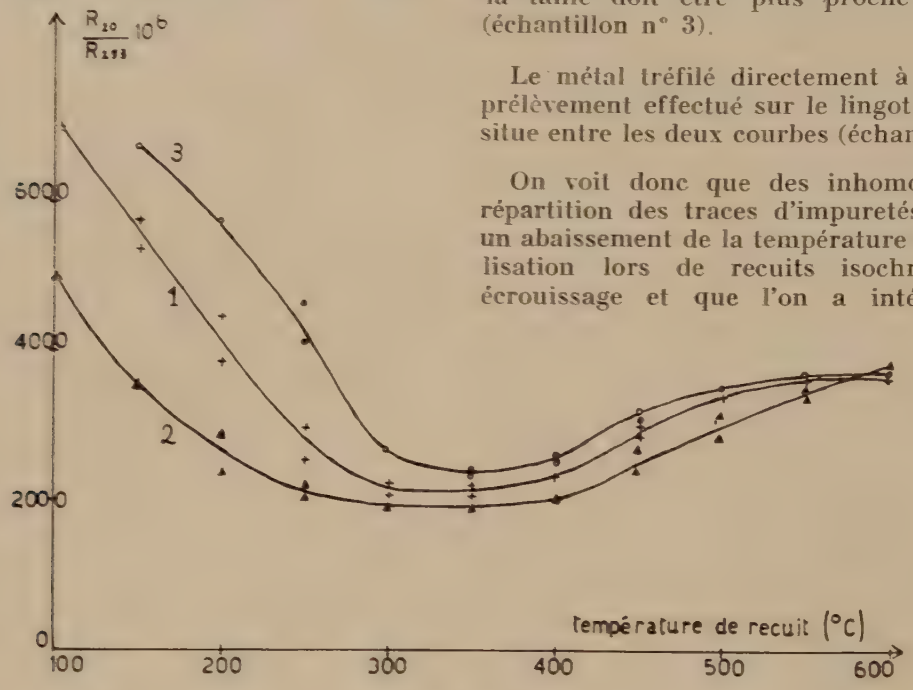


Fig. IV-2

Variation au cours de recuits isochrones de la résistivité électrique de fils d'aluminium de titre 99,99 %. Traitement avant écrouissage :

1) Coulée normale.
2) Solidification ayant donné lieu à une ségrégation dendritique importante.
3) Coulée et recuit d'homogénéisation du lingot à 600 °C.

Les échantillons se différencient encore dans leur évolution lors des recuits à des températures supérieures à 400 °C : le fil n° 3 présente une augmentation de résistivité entre 400 et 500 °C indiquant la mise en solution solide du fer qui était à l'état précipité. Celle-ci est terminée dès 500° et l'on observe alors un palier d'une valeur de ρ_H voisine de 3.000.

Mais dans le cas de l'échantillon n° 2, la résistance électrique croît lentement et il faut attendre 600 °C pour qu'elle rejoigne la valeur de résistivité des autres échantillons. C'est la température à laquelle se produit une disparition des ségrégations interdendritiques : par diffusion les impuretés se répartissent uniformément dans le réseau et augmentent la résistivité. La nature des phénomènes qui provoquent la montée de la résistance n'est pas la même pour les échantillons n° 2 et n° 3 : on doit noter que la diffusion des impuretés rassemblées dans les espaces interdendritiques dont les domaines vont de 0,1 à 1 mm (échantillon n° 2) ne s'effectue pas à la même échelle que la dissolution de précipités dont la taille doit être plus proche du micron (échantillon n° 3).

Le métal tréfilé directement à partir d'un prélèvement effectué sur le lingot d'origine se situe entre les deux courbes (échantillon n° 1).

On voit donc que des inhomogénéités de répartition des traces d'impuretés entraînent un abaissement de la température de recristallisation lors de recuits isochrones après écrouissage et que l'on a intérêt a bien connaître l'état de départ du métal lorsque l'on effectue par exemple une étude systématique de la recristallisation et à procéder à une homogénéisation préalable du métal lorsque des segrégations ont pu se produire.

f) Etude des conditions de précipitation de faibles traces de fer dans l'aluminium

Comme nous l'avons vu, la résistivité d'échantillons d'aluminium contenant du fer augmente lors de recuits à des températures croissant de 400 à 600 °C; inversement il est intéressant de savoir comment évolue la

résistivité au cours d'un revenu à 400° après un recuit de mise en solution du fer à 600 °C suivi de trempe à l'air.

L'alliage contenant 0,014 atome % de fer, pour lequel $\rho_H = 20.600$ après recuit à 600 °C, montre une nette évolution en fonction du temps de maintien à 400 °C, mais après une vingtaine de jours l'équilibre n'est pas encore atteint et le métal ne s'en approche que lentement (figure IV-3). Après 8 semaines de recuit la valeur de $\rho_H = 4.370$ présentée par l'échantillon est proche de celle qui correspond à la précipitation complète de la phase Al_3Fe.

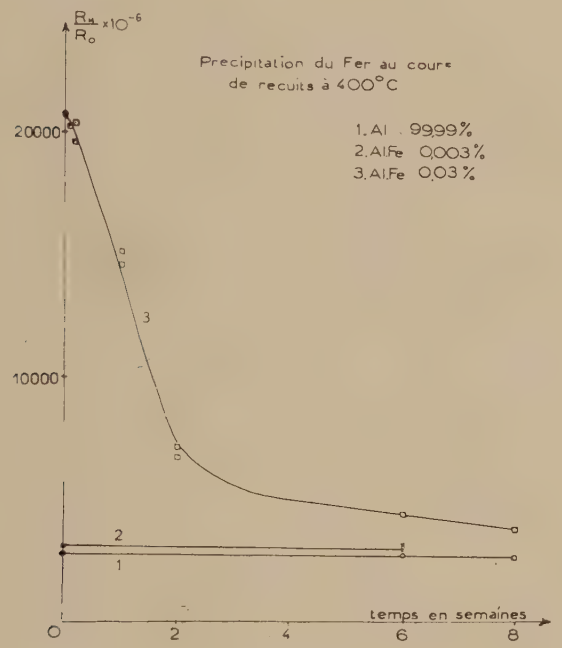


FIG. IV-3

Variation de la résistivité électrique de différents échantillons d'aluminium au cours d'un revenu à 400 °C.

Par contre, l'évolution s'est révélée loin d'être complète dans le cas de métaux à plus faible teneur en élément étranger comme l'aluminium de titre 99,99 % ou un alliage à 16.10^{-6} de fer préparé à partir d'aluminium de zone fondue. En effet, lorsque nous avons soumis à un revenu de 40 jours à 400 °C des fils préalablement recuits à 600 °C et trempés à l'air, la résistivité n'a évolué que très peu et n'a pas rejoint la valeur présentée par un échantillon où la précipitation a atteint la valeur d'équilibre correspondant à la solubilité à 400 °C. On a donc une précipitation incomplète du fer. Crussard et Aubertin, par mesure du pouvoir thermoélectrique, ont montré qu'il restait encore 0,0027 % de fer retenu en solution après 8 jours de recuit à 400 °C d'un alliage à 0,14 % de fer [59]; à ce stade de la précipitation le gradient de concentration est faible et l'évolution est lente. Dans le cas des métaux à faible teneur, on est dès le début dans de telles conditions, ce qui explique la lenteur de la précipitation.

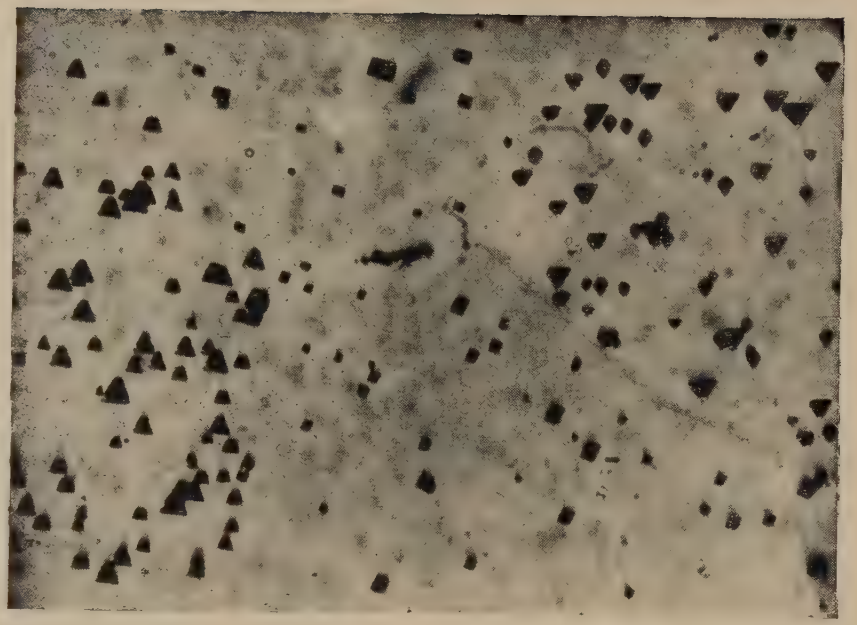
Cependant Wyon et Lacombe [55, 56] ont montré qu'une certaine évolution de la structure était décelable par micrographie. Sur l'aluminium de zone fondue additionné de 0,0016 % de fer nous avons observé les aspects suivants :

Le nombre de piqûres de corrosion provoquées par une attaque à l'eau régale fluorée est assez faible pour l'échantillon ayant subi une trempe depuis 600 °C (fig. IV-4). Les piqûres sont beaucoup plus nombreuses après recuit de 10 h. à 400 °C, ce que l'on peut attribuer à une précipitation commençante du fer qui provoque une sensibilisation des dislocations. Une certaine diffusion a pu se produire dans la zone voisine du joint de grain qui apparaît moins attaquée que le reste des cristaux (fig. IV-5).

Après 45 jours à 400 °C, on retrouve une faible densité de piqûres ce qui laisse supposer que le précipité qui tendait à se former a coalescé (fig. IV-6). La résistance électrique qui est une mesure sur le volume, sensible à une transformation de caractère global, rend moins bien compte de ce phénomène que la micrographie qui permet d'individualiser les différents sites de l'échantillon, mais elle permet par contre d'évaluer la quantité de fer restant en solution dans le réseau de l'aluminium et de montrer par exemple qu'elle a peu évolué dans le cas présent

Sachant qu'un écrouissage favorise la redistribution et la précipitation des impuretés, nous avons soumis des échantillons d'aluminium de titre 99,99 %, homogénéisés au préalable à 600 °C, à un tréfilage produisant une réduction de section de 95 % suivi d'un recuit de quatre jours à la température de 400 °C, la montée en température étant réalisée suivant trois processus différents :

1. Les fils obtenus sont soumis à des recuits isochrones de quatre jours à des températures croissant par paliers de 50° en 50°; à la fin de chaque recuit, les fils sont sortis du four et refroidis à l'air et leur résistivité est mesurée.



(× 175) FIG. IV-4

Echantillon d'aluminium contenant 0,0016 % de fer, recuit 4 jours à 600 °C.

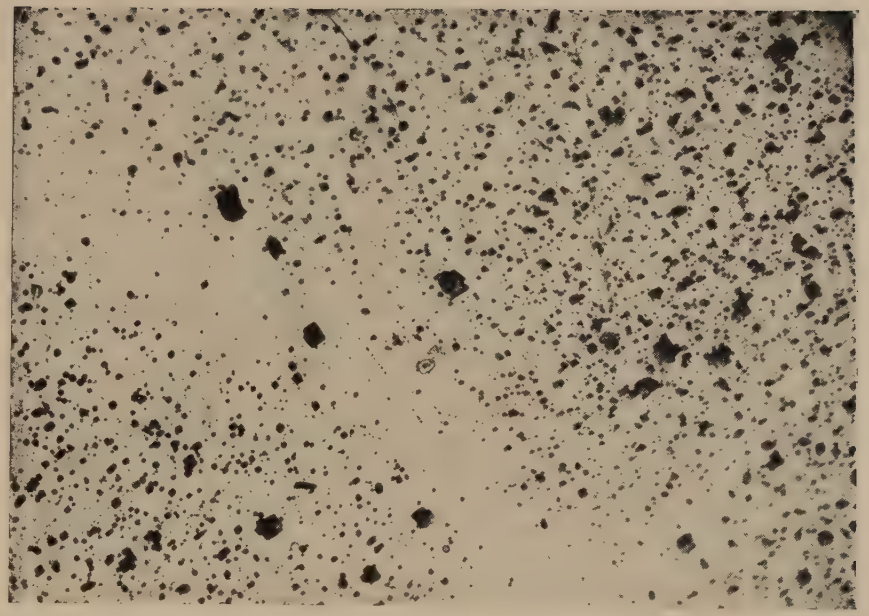


FIG. IV-5 (× 175)

Même échantillon après un recuit ultérieur de 10 heures à 400 °C

FIG. IV-6 (× 175)

Même échantillon après un recuit de 45 jours à 400 °C.

2. Les fils sont introduits dans le four chaud et amenés ainsi brutalement à 400 °C et maintenus quatre jours a cette température.

3. Les fils placés dans un four froid sont amenés en trois heures à 400 °C et maintenus ensuite quatre jours à cette température.

Les résultats des mesures de résistivité électrique sont reportés sur le tableau IV-III.

Pour les échantillons soumis au premier traitement, on observe après les recuits à 350 et 400 °C une valeur de résistivité comprise entre 1.850 et 2.000 suivant les échantillons. Elle est bien plus faible que la valeur de $\rho_H = 3.000$ produite par un recuit à 600 °C et indique donc que la séparation de la phase Al_3Fe sous forme de précipité incohérent a eu lieu; de 350 à 400 °C la résistivité s'accroît d'une quantité $\Delta\rho_H$ égale à 140 tandis que la solubilité du fer s'élève de 1,4 à $4{,}2.10^{-6}$. Dans le cas du deuxième traitement, c'est-à-dire du recuit à 400 °C après montée brutale en température, la résistivité mesurée est plus élevée : $\rho_H = 2.600$ à 2.780. Elle n'évolue plus après quelques heures de maintien à 400 °C et nous avons observé un rapport de 2.760

TABLEAU IV - III

Influence des conditions de recuit à 400 °C sur la résistivité électrique de fils d'aluminium

Nature du recuit	Résistivité électrique $\rho_H = \frac{R_{20,4\ °K}}{R_{ambiante}} \times 10^6$			
	Al 99,99 % contenant 0,0014 % de fer		Alliages d'aluminium contenant	
	homogène	dendritique	0,0037 % Fe	0,014 % Fe
1	2.800	1.680		
2	2.900 à 3.100	3.000	5.700	20.600
3	2.800 à 2.900			4.370
4 a	1.850 à 2.000	1.580 à 1.710	2.800	3.700
4 b	2.600 à 2.780	1.580 à 1.690	5.150	3.860 à 4.270
4 c	2.430 à 2.560			

1. Résistivité du métal avant tréfilage.
2. Echantillons écrouis et recuits 4 jours à 600 °C.
3. Echantillons après recuit à 600 °C, puis revenu 40 jours à 400 °C.
4. Echantillons écrouis, puis recuits 4 jours à 400 °C, suivant 3 modes de montée en température :
   a) par paliers successifs de 50 °C.
   b) rapide.
   c) lente (3 heures).

après 33 jours de recuit, l'écrouissage n'a pas permis d'atteindre la précipitation complète.

Une valeur intermédiaire est rencontrée dans le cas du dernier traitement.

Ayant constaté que la recristallisation est très rapide à 400 °C (90 % de l'excès de résistivité dû à l'écrouissage est éliminé en deux minutes à cette température), on peut expliquer ces phénomènes de la manière suivante : si l'on admet que la présence de défauts réticulaires favorise la diffusion des impuretés et la germination des précipités, on comprend que dans le cas du deuxième traitement, où la recristallisation est très rapide, la précipitation l'impureté fer soit faible faute de défauts subsistant dans le métal; alors que dans le cas du premier mode de recuit, lors du maintien des échantillons à des températures plus basses, il reste suffisamment de défauts pour favoriser la précipitation. L'écrouissage permet ainsi la formation du précipité à des températures relativement basses de l'ordre de 250 à 350 °C. Par contre, la solubilité du fer dans l'aluminium étant plus faible à 350° qu'à 400 °C, on peut craindre de ne pas avoir une redissolution et une réhomogénéisation complète de la fraction de fer qui doit se dissoudre quand on passe de l'une à l'autre de ces températures et de ne pas atteindre la valeur de résistivité à l'équilibre vers laquelle on tend par des valeurs inférieures. La vitesse de recristallisation dans le cas du troisième traitement se trouvant entre celle des deux autres, il est normal d'observer des valeurs de résistivité intermédiaires indiquant un stade assez avancé mais toutefois incomplet de la précipitation.

A titre de comparaison nous avons soumis une seconde série d'échantillons, obtenus à partir d'un barreau du même aluminium de titre 99,99 %, mais présentant de fortes ségrégations interdendritiques, à des recuits de 4 jours à 400 °C, suivant des processus analogues de montée en température. L'importance des hétérogénéités de concentration est telle que les variations de structure se produisant au cours des différents recuits dans les zones enrichies ne modifient que de façon négligeable les résistivités électriques observées qui sont, comme nous l'avons vu, celles des zones les plus pures.

Si ces différents fils sont chauffés à 600 °C ils se retrouvent tous à la même valeur de $\rho_H = 2.900$ environ, une contamination n'est donc pas à mettre en cause, mais seulement l'état et la répartition des impuretés.

Ce phénomène de non achèvement de la précipitation se retrouve dans le cas d'un métal contenant une plus grande quantité de fer mais il est moins prononcé. Par exemple un alliage à 0,0037 % présente après recuit à 600 °C une résistivité de $\rho_H = 5.700$; celle-ci est de 2.800 après le recuit à 400 °C lorsque la mise en température s'est faite par paliers suivant le premier traitement; si la mise en température est rapide on observe l'évolution suivante de la résistivité en fonction du temps de maintien à 400 °C après l'écrouissage :

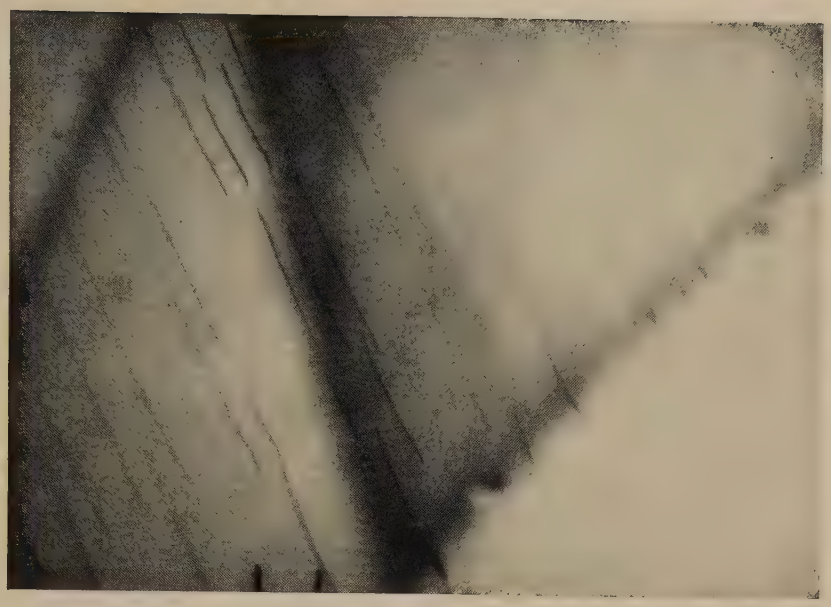
2 minutes	5.950
24 heures	5.500
4 jours	5.150
8 jours	4.900

On observe donc une baisse rapide due à la recristallisation, suivie d'une lente évolution que l'on peut attribuer à la précipitation, mais celle-ci est loin d'être complète.

Dans le cas de l'alliage à concentration plus élevée en fer (0,014 %), des échantillons soumis aux traitements précédemment décrits de recuits après tréfilage, ont donné des valeurs de résistivité $\rho_H = 3.700$ pour le recuit par paliers (avec un minimum de 2.850 après le passage à 350 °C) et de 3.860 à $4.270.10^{-6}$ pour le traitement avec l'élévation brusque de la température jusqu'à 400 °C ce qui montre que l'évolution est en grande partie achevée, sans toutefois être complète.

Sur les micrographies électroniques en transmission effectuées sur des couches minces d'aluminium contenant 65.10^{-6} de fer, on n'observe pas de précipité dans un échantillon soumis à un recuit à 600 °C suivi de revenu à 400 °C (fig. IV-7).

D'après l'ensemble de ces résultats on voit qu'un simple revenu prolongé, même dans le cas de fortes teneurs, ne permet pas d'atteindre la précipitation complète qu'un écrouissage est en mesure de faciliter. Une série d'écrouissages faibles alternés avec des recuits à des températures relativement basses (250 à 400 °C) conduit à de faibles valeurs de résistivité électrique caractéristiques de l'achèvement de la précipitation des impuretés insolubles. Les globules de précipité de deuxième phase qui n'apparaissaient pas après un simple revenu à 400 °C sont alors visibles par micrographie électronique en transmission (fig. IV-8).



Fg IV-7 (× 8 000)

Micrographie électronique en transmission d'un échantillon d'aluminium à $65 . 10^{-6}$ de fer recuit 4 jours à 600 °C, puis 4 jours à 400 °C.

Fig. IV-8 (× 8 000)

Micrographie électronique en transmission d'un échantillon de même métal avant subi plusieurs corroyages, suivis de recuits à 400 °C, après recuit préliminaire de 4 jours à 600 °C.

g) Influence de traitements préliminaires de précipitation du fer sur la température de recristallisation de l'aluminium après un écrouissage à température ambiante

Nous avons vu plus haut que le rassemblement des impuretés dans les espaces interdendritiques laisse un métal plus pur qui recristallise à une température plus basse; il reste à vérifier qu'il en est de même lorsqu'un traitement amène le fer à l'état de précipité d'une seconde phase.

Nous avons soumis à des recuits de 4 jours à des températures croissantes de 50 en 50° deux séries de fils d'aluminium écrouis qui avaient été soumis à des traitements préalables différents; les échantillons de la première avaient subi des recuits préliminaires à des températures élevées lentement de 200 à 400 °C entrecoupés d'écrouissages faibles de façon à mettre le fer sous forme de précipité et ceux de la seconde avaient subi un recuit à 600° suivi d'un refroidissement rapide à l'air pour obtenir un état homogène. Les fils avaient été préparés par passage au laminoir à gorges puis à la filière de la température ambiante avec une diminution de section de $\frac{S_o - S}{S_o} = 90\ \%$ (soit $\frac{S}{S_o} = 1.000\ \%$).

Pour les aluminiums contenant 182.10^{-6} et 131.10^{-6} de fer, les valeurs de résistivité après cet écrouissage à température ambiante permettent de différencier les échantillons ayant subi le recuit préalable à 400° de ceux qui avaient été recuits à 600 °C, malgré l'augmentation de résistivité due à l'écrouissage qui devrait être la même dans tous les cas : en effet la résistivité des métaux avant écrouissage était très différente du fait de la différence des traitements préliminaires.

L'examen des courbes de la figure IV-9 montre que la mise hors de solution solide du fer abaisse la température de recristallisation, phénomène signalé par Richards et Pugh [60]. Les clichés de diffraction des rayons X montrent que les fils ayant subi un recuit préliminaire de précipitation à 400 °C avant l'écrouissage sont complètement recristallisés dès 250 °C, alors que les autres présentent encore l'aspect écroui avec seulement quelques germes de recristallisation. Après le passage à une valeur minimale vers 340-400 °C, la résistivité s'élève progressivement jusqu'à ce que l'on parvienne à une dissolution complète du fer : on reconnaît les courbes classiques de variation de la solubilité en fonction de la température.

Pour résumer les différents aspects abordés au cours de cette étude nous pouvons dire que la résistivité électrique d'échantillons d'aluminium additionnés de fer à des teneurs comprises entre 4 et 180 atomes pour 10^6 augmente lorsque la température du recuit auquel ils sont soumis passe de 350 à 600 °C par suite de la mise en solution solide de la partie du fer qui était à l'état précipité; mais il est nécessaire d'effectuer une série d'écrouissages suivis de chauffages de revenu à des températures inférieures à 400 °C pour réaliser quantitativement la réaction inverse de précipitation d'une deuxième phase contenant le fer.

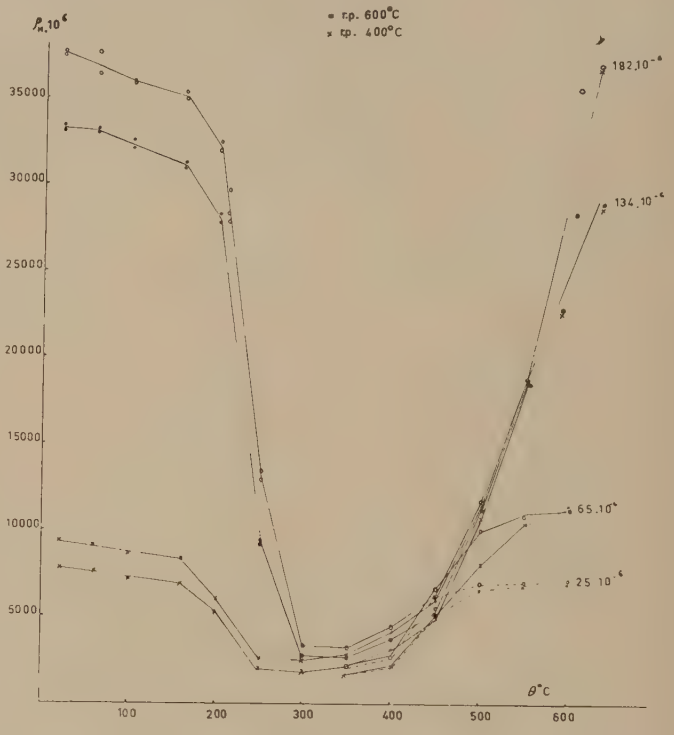


FIG. IV-9

Evolution au cours de recuits isochrones de la résistivité électrique de fils d'aluminium additionnés de fer à différentes teneurs.

X : recuit préliminaire à 400 °C.
O : recuit préliminaire à 600 °C.

La température de recristallisation de l'aluminium est d'autant plus élevée que la présence d'éléments d'addition est plus importante. Le rassemblement des impuretés dans les espaces interdendritiques d'une part, ou la précipitation du fer sous forme de deuxième phase d'autre part, diminuent la teneur en éléments étrangers effectivement présents en solution solide et en conséquence abaissent la température de recristallisation de l'aluminium.

II. — EVOLUTION DE LA RÉSISTIVITÉ ELECTRIQUE D'ÉCHANTILLONS D'ALUMINIUM ADDITIONNÉS DE FER, AU COURS DE RECUITS ISOTHERMES APRÈS ÉCROUISSAGE A LA TEMPERATURE DE L'AZOTE LIQUIDE

Nous avons étudié au point de vue de la recristallisation après un laminage à la température de l'azote liquide un échantillon contenant 2.10^{-6} en atomes de fer et deux séries d'échantillons contenant 25.10^{-6} et 65.10^{-6} de fer respectivement. Pour chacune de ces dernières teneurs deux groupes de blocs parallélipipédiques étaient préparés, les uns subissaient des corroyages et des recuits préliminaires de précipitation du fer dont la température croissait jusqu'à 400 °C, les autres des recuits d'homogénéisation à 600 °C; tous subissaient ensuite le même traitement d'écrouissage à 77 °K. Nous avons comparé leur comportement à celui de l'aluminium purifié par zone fondue et servant de métal de base aux additions (contenant au total 5.10^{-6} d'impuretés en poids).

L'inconvénient du corroyage suivi de recuits préliminaires est qu'il ne permet pas de partir de monocristaux d'orientation choisie, mais ce traitement est nécessaire pour amener l'impureté fer sous la forme structurale désirée.

Les valeurs de résistivité caractérisant ces échantillons, mesurées par une méthode d'induction [61], [62] sur les blocs avant écrouissage, sont reportées sur le tableau IV-IV.

a) Mode opératoire

Les parallélépipèdes sont soumis à des passages unidirectionnels dans un laminoir dont les cylindres sont immergés dans l'azote liquide; le taux de réduction en épaisseur est $\frac{e_o - e}{e_o} = 97\ \%$, soit $\frac{e}{e_o} = 3.300\ \%$, ce qui conduit à des tôles de 0,3 mm d'épaisseur.

Les échantillons sont alors découpés et conservés à la température de l'azote liquide; au cours des recuits isothermes à — 38 °C, 0 °C, 25 °C et 56 °C on mesure le rapport des résistivités à 20,4 °K et à 77 °K et on calcule la résistivité rapportée à la résistivité idéale à la température ambiante. Pour les mesures de résistivité on a choisi la température d'ébullition de l'azote (77 °K) comme température de référence car les échantillons subiraient des modifications structurales à la température ordinaire (294 °K).

Des micrographies sont faites sur certains échantillons par polissage et oxydation anodique à — 60 °C dans les conditions suivantes mises au point par Dimitrov [15].

Polissage : 200 cm³ NO_3H concentré.
800 cm³ alcool méthylique,
tension 25 volts - densité de courant 0,7 A/cm².

Oxydation : 150 cm³ NO_3H. concentré.
850 cm³ alcool méthylique,
tension 5 volts - densité de courant 4,5 mA/cm².

TABLEAU IV - IV

Résistivité électrique des échantillons avant écrouissage

Métal	Al ZF	2.10^{-6}	25.10^{-6}		65.10^{-6}	
			a*	b*	a*	b*
ρ_H	480	1.300	1.740	6.970	1.800	11.220

a) : recuit préliminaire à 400 °C.
b) : recuit préliminaire à 600 °C.

b) Résultats

Si l'on considère l'évolution de la résistivité électrique au cours du recuit, on observe pour tous les échantillons un premier stade durant lequel se produit une diminution considérable de la résistivité. Il s'agit de l'élimination des défauts ponctuels qui a été mise en évidence par O. Dimitrov et C. Frois sur les aluminiums purs et additionnés de cuivre ou de magnésium. Sa vitesse est peu affectée par l'addition de fer (elle dure de 3 à 15 minutes à — 38 °C et moins d'une minute à 0 °C).

On a ensuite une évolution plus lente au cours de laquelle se produit la recristallisation.

La résistivité tend après une longue durée de recuit vers une limite qui est plus élevée que la valeur obtenue après un recuit à haute température. L'aspect micrographique et l'image de diffraction des rayons X correspondent à une recristallisation sensiblement complète mais la structure réticulaire doit être encore imparfaite.

C'est cette valeur que nous prenons comme limite d'évolution du processus et que nous retranchons de la valeur observée à un instant t pour définir l'état d'avancement instantané de la transformation.

A titre d'exemple, sur la figure IV-10 sont reportées les courbes exprimant la variation de l'excès de résistivité d'échantillons d'aluminium contenant 25 . 10^{-6} de fer en fonction du temps de recuit à 0 °C.

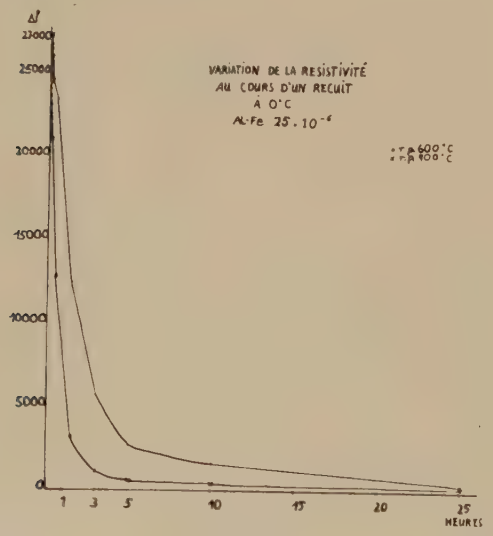


FIG. IV-10

Variation de la résistivité à basse température en fonction du temps de recuit à 0 °C, d'échantillons d'aluminium contenant 25 . 10^{-6} de fer.

Les traitements thermiques préliminaires ont une conséquence importante sur la cinétique de la recristallisation puisque l'échantillon ayant subi un recuit préalable à 600° évolue moins vite que celui qui avait été recuit à 400 °C.

Si l'on applique au phénomène de la recristallisation la représentation générale d'Avrami pour les processus s'effectuant par germination et croissance, le volume V de métal écroui subsistant après un recuit de durée t peut être représenté par une fonction de la forme : $V = V_0 \exp. (-At^n)$ qui conduit à une relation linéaire entre $\text{Log}\left(\text{Log}\frac{V_o}{V}\right)$ et $\log t$.

En pratique nous ne mesurons pas V mais la résistivité ρ et comme $\frac{\rho_o}{\rho}$ n'est pas rigoureusement proportionnel à la portion restante de la matrice écrouie, la courbe représentant :

$$\log\left(\log\frac{\Delta\rho_o}{\Delta\rho}\right) = f\ (\log\ t)$$

ne permet pas d'obtenir la valeur de n mais donne l'allure générale du phénomène, $\Delta\rho_o$ étant l'excès initial de résistivité par rapport à la résistivité en fin de transformation et $\Delta\rho$ l'excès observé en un moment t d'évolution du phénomène.

Dans le cas d'un phénomène unique on a une courbe simple (c'est ce que nous avons rencontré pour l'aluminium de zone fondue), mais si nous regardons par exemple la courbe d'évolution à — 38 °C du métal contenant 25.10^{-6} de fer on observe un palier séparant deux stades de la transformation (fig. IV-11).

On a pu attribuer le premier à la restauration (qui s'achève sensiblement après 30 minutes pour le métal ayant subi le recuit préliminaire à 400 °C et 45 minutes dans le cas du recuit préliminaire à 600°). La seconde partie de l'évolution est celle de la recristallisation, ce que l'examen micrographique a confirmé.

On voit que pour l'aluminium pur, la recristallisation se produit immédiatement après l'élimination des défauts ponctuels alors que l'addition de fer la retarde et permet au processus de restauration d'avoir lieu.

Nous considérons maintenant le stade de la recristallisation en choisissant pour valeur initiale $\rho_f + \Delta\rho_o$ celle qui correspond à la fin

de la restauration et pour valeur finale ρ_f celle qui correspond à un recuit de longue durée à la température considérée.

Le temps nécessaire pour atteindre un avancement de 50 % de la transformation (élimination de la moitié de l'excès de résistivité) permet de classer les métaux (tableau IV-V) : l'addition de fer dès la teneur de 2.10^{-6} diminue la vitesse de recristallisation de l'aluminium de zone fondue, plus la teneur en impureté est grande, plus la recristallisation est lente [63], [64]; le recuit préliminaire à 400° a augmenté considérablement la vitesse de recristallisation des échantillons contenant 25 et 65.10^{-6} de fer et les rapproche de celui qui ne contient que 2.10^{-6} de fer, tandis que pour les autres, recuits au préalable à 600 °C, la vitesse est d'autant plus faible que la teneur en impuretés est plus élevée. Il est intéressant de noter le parallélisme entre ces temps d'avancement et les valeurs de la résistivité électrique imposées à chaque métal par le traitement préliminaire qu'il a subi et caractérisant sa perfection réticulaire avant l'écrouissage.

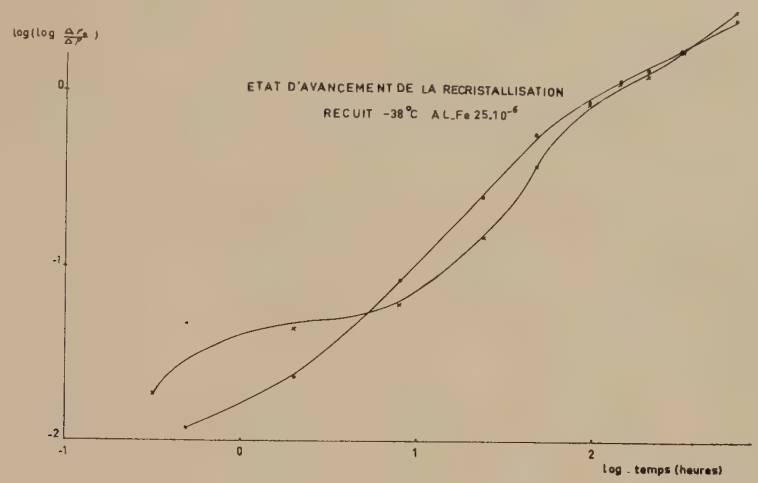


FIG. IV-11

Courbe $\log\left(\log \frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_0}\right) = f(\log t)$ pour des échantillons d'aluminium contenant 25 10^{-6} de fer et recuits à — 38 °C.

TABLEAU IV - V

Temps nécessaire pour atteindre une élimination de la moitié de l'excès de résistivité au cours de la recristallisation par recuits isothermes à deux températures

Métal	ρ_H	0 °C	—38 °C
Al Z.F.	480	3 mn 24 s	2 h 24 mn
2.10^{-6} Fe	1.300	21 mn	15 h
25.10^{-6} Fe r. p. 400 °C	1.740	30 mn	28 h
25.10^{-6} Fe r. p. 600 °C	6.970	85 mn	41 h
65.10^{-6} Fe r. p. 400 °C	1.800	12 mn 13 mn	19 h 12 mn 19 h 36 mn
65.10^{-6} Fe r. p. 600 °C	11.200	80 mn 164 mn	92 h 480 h

Pour déterminer l'énergie d'activation de la transformation, on prend la pente de la courbe représentant en fonction de l'inverse de la température le logarithme du temps nécessaire pour atteindre un même stade de l'évolution de la résistivité, c'est-à-dire une valeur choisie de $\frac{\Delta \rho_o - \Delta \rho}{\Delta \rho_o}$.
On a utilisé les températures de 235 et 273 °K ainsi que 298 et 329 °K pour les alliages les moins dilués.

Les résultats sont reportés sur le tableau IV-VI.

recuit de la durée prévue on effectue le polissage électrolytique puis l'oxydation anodique de l'échantillon à — 60 °C. On peut alors le réchauffer et l'examiner à température ambiante : même si le métal sous-jacent évolue, la pellicule d'alumine représente son état au moment du polissage.

La vitesse de croissance est obtenue en mesurant le diamètre des grains les plus gros que l'on suppose être apparus les premiers. Ce diamètre augmente d'abord en fonction du temps puis tend vers une limite. La pente de la première partie de la courbe diamètre/temps donne la vitesse de croissance.

TABLEAU IV - VI

Energie d'activation pour la recristallisation à divers stades du processus en Kcal/at . g)

	Z.F.	2.10^{-6}	25.10^{-6}		65.10^{-6}	
			a*	b*	a*	b*
10 %	13,9	12	13,6	12,4	22,4	14 à 16
25	12,9	11,5	13,5	11,4	22,5	15,3 à 19,2
50	12,8	12,4	13,8	11,5	22,7	15,7 à 20,5
75	13,5	12,8	13	11,2	23,1	15,8 à 21,5
90	13,6	12,6	14,1	10,4	23,9	13,9 à 20,8
95	13,6	12,8	14,2	10,4 à 15	23,9	13,3 à 23,3
99			11,7	10,3 à 12		

* *a* : recuit préliminaire à 400 °C. * *b* : recuit préliminaire à 600 °C.

On retrouve pour les échantillons les plus purs et pendant tout le processus, mais avec une mauvaise précision, la valeur de 13,5 observée par Dimitrov pour l'aluminium purifié par zone fondue. Dans ce domaine de teneurs, la présence de fer ralentit la recristallisation sans altérer le processus lui-même. Pour le métal contenant 65.10^{-6} de fer l'énergie d'activation est plus élevée, mais on observe une assez grande dispersion des valeurs entre les échantillons, dispersion due au fait que la mesure de résistivité est une mauvaise représentation d'un processus où localement l'évolution de certaines plages est beaucoup plus rapide que celle de certaines autres.

c) Etude micrographique

Par micrographie nous avons mesuré au cours du recuit à 0 °C la vitesse de germination et la vitesse de croissance des nouveaux cristaux dans la matrice écrouie. Après le

Celle-ci est peu modifiée par la présence de fer à de faibles teneurs : Lors du recuit à 273 °K, elle est de 0,8 à $1,2.10^{-4}$ cm/s pour les deux métaux les plus purs ainsi que ceux qui ont subi un recuit préliminaire à 400 °C et s'abaisse à des valeurs de 0,7 à $1,2.10^{-5}$ cm/s pour les échantillons d'aluminium à 25.10^{-6} et 65.10^{-6} de fer qui avaient subi un recuit préliminaire à 600 °C (fig. IV-12).

La vitesse de germination est obtenue en mesurant le nombre de germes N par unité de surface après différentes durées de recuit. On sait que l'on observe seulement les cristaux qui sont situés à une profondeur inférieure à leur diamètre moyen *d*. Le nombre de germes par unité de volume sera $v = \frac{N}{d}$.
On trouve pour l'aluminium de zone fondue au début de la recristallisation $v = 7.10^4$ germes nouveaux par seconde par centimètre cube.

La vitesse de germination diminue d'un facteur 20 entre le métal de base et celui qui contient 2.10^{-6} de fer.

Elle diminue encore respectivement d'un facteur 2 et d'un facteur 10 en passant aux aluminiums à 25.10^{-6} et 65.10^{-6} de fer suivant le traitement préliminaire (fig. IV-13).

L'énergie d'activation a été obtenue en prenant la pente de la courbe représentant la variation du logarithme de la vitesse de germination (ou de croissance) en fonction de l'inverse de la température absolue entre 235 et 273 °K; dans le cas de l'aluminium à 65.10^{-6} de fer ayant subi le traitement de recuit préliminaire à 600 °C elle est de 23 Kcal./at. g. pour la germination et 21 Kcal./at.g. pour la croissance. Ces valeurs sont plus élevées que celles que l'on observe dans le cas du métal de zone fondue (18 Kcal./at. g. et 13 Kcal./at. g. respectivement) mais voisines des valeurs maximales correspondantes obtenues pour la variation de la résistivité électrique.

On doit remarquer que le temps nécessaire à l'élimination de la moitié de l'excès de résistivité électrique correspond à un stade de la transformation, où une proportion faible de la surface du métal est occupée par les grains de recristallisation donc à un nombre de germes encore assez faible mais où les premiers cristaux formés sont déjà très développés. La vitesse de germination est plus affectée par la présence de l'impureté fer que la vitesse de

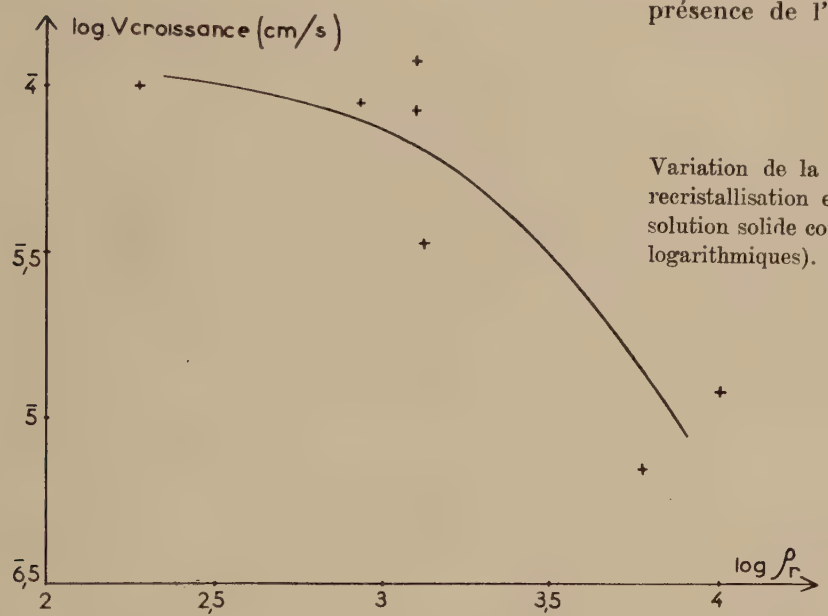


FIG. IV-12

Variation de la vitesse de croissance des germes de recristallisation en fonction de la quantité de fer en solution solide contenue dans l'aluminium (coordonnées logarithmiques). La pureté du métal est représentée par sa résistivité.

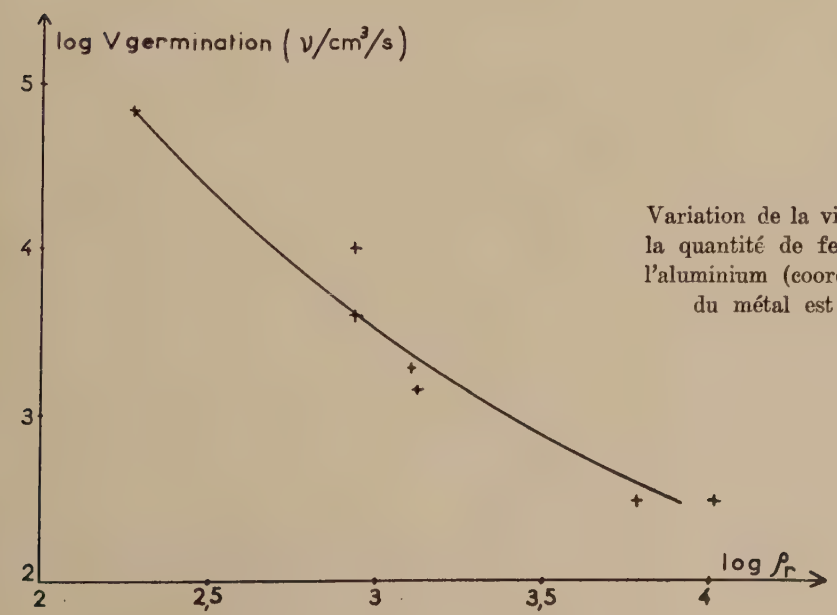


FIG. IV-13

Variation de la vitesse de germination en fonction de la quantité de fer en solution solide contenue dans l'aluminium (coordonnées logarithmiques). La pureté du métal est représentée par sa résistivité.

croissance. Vers la fin de l'évolution la surface est presque entièrement couverte par les nouveaux cristaux dont la teinte ne laisse pas prévoir d'orientation préférentielle.

d) Evolution de la résistivité après un recuit ultérieur à des températures plus élevées

Nous avons dit plus haut que la valeur finale de résistivité obtenue après des recuits de durée prolongée (250 à 1.200 heures) n'était pas celle que l'on observe après recuit à plus haute température pour une recristallisation parfaite.

Si l'on porte ces échantillons à des températures croissantes, on voit que la résistivité recommence à diminuer à partir de 150 °C pour le métal de zone fondue et de 200° pour l'aluminium à 2.10^{-6} de fer. La valeur de résistivité était de 1,5 et 1,2 fois la valeur correspondant à la recristallisation parfaite.

Pour le métal contenant 25.10^{-6} on a une valeur de $\rho_H = 7{,}280$ à 8.140 après recuit à basse température contre 6.970 à 600 °C.

Mais pour les échantillons ayant subi un recuit préliminaire à 400 °C on parvient à 4.320 après les recuits aux températures inférieures à l'ambiante. Un recuit à 350° postérieur à la recristallisation à basse température nous conduit à $\rho_H = 3.150$, valeur plus élevée que celle de 1.740 correspondant à la précipitation complète et la recristallisation achevée.

En résumé, l'addition de fer diminue la vitesse de recristallisation de l'aluminium après écrouissage à basse température.

La vitesse de germination des nouveaux cristaux dans la matrice écrouie est la plus affectée.

Par mesure de la résistivité électrique à basse température on a calculé que le phénomène de recristallisation restait régi par la même énergie d'activation que dans le cas de l'aluminium purifié par zone fondue jusqu'à une teneur de 25.10^{-6}, mais que cette énergie d'activation était plus élevée pour les échantillons contenant 65.10^{-6} de fer.

Un traitement de précipitation de l'élément d'addition avant laminage permet de rendre le comportement du métal contenant 25 et même 65.10^{-6} de fer proche de celui qui n'en contient que 2.10^{-6}.

CONCLUSIONS

Nous avons utilisé la mesure de la résistivité résiduelle électrique comme test de pureté et comme moyen de suivre les évolutions structurales dans l'aluminium purifié par la méthode de la zone fondue. Nous avions décrit dans un précédent travail [6] les recherches qui ont abouti à l'application à l'aluminium de cette technique de purification qui consiste à déplacer le long d'un barreau de métal une zone fondue de faible longueur.

La température de mesure doit être choisie suffisamment basse pour que la résistance idéale soit négligeable, c'est pourquoi l'on opère à la température de l'hydrogène liquide et mieux à celle de l'hélium liquide où la résistance de l'aluminium s'est révélée être purement résiduelle.

Afin d'éviter de faire intervenir le calcul de dimensions géométriques de l'échantillon dans la détermination de la résistivité, on caractérise celle-ci par le rapport de la résistance à basse température, à la résistance à une température où elle est indépendante des impuretés. On choisit pour cette mesure de référence la température de l'azote liquide ou la température ambiante où la résistance idéale est prépondérante.

Comme l'aluminium ne suit pas la règle de Matthiessen c'est-à-dire que la résistivité idéale varie légèrement lorsque la résistivité résiduelle change, nous avons utilisé des relations qui permettent, si l'on en a besoin, soit de calculer la résistivité résiduelle à partir de la résistivité à 20,4 °K, soit de convertir les mesures rapportées à la résistance à 77 °K en valeurs rapportées à la résistance à température ambiante.

Nous avons défini les conditions requises pour que la résistivité soit représentative de la pureté du métal : l'échantillon doit être bien

recristallisé et de dimensions suffisantes, toutes les impuretés doivent être à l'état de solution solide homogène.

Des travaux effectués au Laboratoire de Vitry du C.N.R.S. [5] avaient permis d'établir une relation entre la résistivité résiduelle et la teneur globale en impuretés dans le cas d'aluminiums raffinés par double électrolyse. Il s'est révélé que cet étalonnage n'était pas valable pour les aluminiums purifiés par la méthode de la zone fondue, ce qui s'explique par le fait que leur composition moyenne est très différente et que l'influence sur la résistivité résiduelle varie d'une impureté à l'autre. Afin d'établir une relation valable dans ce cas, nous avons effectué l'analyse très complète d'un échantillon d'aluminium de zone fondue et nous avons calculé la contribution à la résistivité résiduelle de chacune des impuretés dosées connaissant son coefficient d'influence. La somme de ces composantes s'est révélée sensiblement égale à la résistivité résiduelle mesurée sur cet échantillon. Nous en avons déduit que nous avions le droit d'établir à partir de ces valeurs expérimentales une relation d'étalonnage liant la résistivité à la teneur en impuretés et permettant de définir un titre conventionnel pour les aluminiums de zone fondue connaissant la valeur de leur résistivité résiduelle.

A titre d'exemple, un traitement consistant en 19 passages de la zone fondue le long d'un lingot d'aluminium raffiné de titre 99,997 % a abaissé la résistivité du métal jusqu'à la valeur de :

$$\frac{R_{4,2\ °K}}{R_{293\ °K}} = 67.10^{-6}$$

qui correspond à un titre de 99,9998 %.

La très grande pureté de l'aluminium purifié par zone fondue confère à ce métal des propriétés particulières qui le distinguent nettement de l'aluminium raffiné [65, 66]; nous avons apporté une contribution à l'étude de ces propriétés de l'aluminium de zone fondue et de l'influence d'une addition d'impuretés sur celle-ci.

Nous avons observé qu'aux très basses températures les dimensions des échantillons ont une grande influence sur la résistivité. Lorsque l'aluminium est très pur, sa résistivité à 4,2 °K est si faible que le libre parcours moyen des électrons est voisin du diamètre des échantillons lorsque ce dernier est de l'ordre du millimètre et se trouve diminué à cause des chocs des électrons sur les parois. Ce phénomène d'accroissement de la résistivité lorsque le diamètre diminue a été utilisé pour déterminer le libre parcours moyen des électrons à cette température ainsi que la résistivité du métal à l'état massif.

L'aluminium de zone fondue étant très pur, son réseau cristallin est très peu perturbé par des éléments étrangers, ce qui se traduit lors d'essais par immersion dans l'acide chlorhydrique à 20 % par une très grande résistance à l'attaque de la surface des cristaux, alors qu'un gravage de surface se produit si le métal est moins pur. Les joints de grains subissent encore une fissuration profonde provoquée par leur structure particulière. Des additions de fer ou de cuivre accélèrent l'attaque et font perdre à la surface du métal sa bonne tenue à la corrosion.

L'aluminium purifié par zone fondue présente une plus grande aptitude à la recristallisation que les aluminiums raffinés même les plus purs. Pour expliquer ces différences de comportement, une étude systématique de l'influence sur les propriétés de l'aluminium de l'addition à des teneurs croissantes de chacun des éléments étrangers a été entreprise au Laboratoire de Vitry; l'objet de notre travail a porté sur l'influence du fer sur la résistivité électrique et la vitesse de recristallisation de l'aluminium.

Si l'on soumet à des recuits à des températures croissantes des échantillons d'aluminium de zone fondue additionnés de fer à des teneurs comprises entre 4 et 180 atomes pour 10^6, leur résistivité électrique augmente lorsque la température du recuit passe de 400 à 600 °C par suite de la mise en solution solide progressive de la partie du fer qui était à l'état précipité; mais nous avons observé qu'un simple revenu à 400° effectué après la mise en solution solide ne rétablissait pas la valeur de résistivité correspondant à la précipitation et qu'il était nécessaire d'effectuer une suite d'écrouissages suivis de recuits pour retrouver cette valeur de résistivité et pour voir apparaître les précipités par micrographie électronique.

La température de recristallisation de l'aluminium est d'autant plus élevée que l'addition de fer est plus importante, mais un traitement de précipitation du fer d'une part, ou le rassemblement des impuretés dans les espaces interdendritiques lors de la solidification dendritique d'autre part, traitements qui se traduisent par une diminution de la valeur de la résistivité électrique, provoquent

un abaissement de la température de recristallisation de l'aluminium contenant des éléments étrangers.

L'évolution de la résistivité électrique d'échantillons soumis à des recuits isothermes après laminage au taux de réduction de 97 % à la température de l'azote liquide, montre que l'addition de fer à des teneurs croissantes diminue la vitesse de la recristallisation de l'aluminium et retarde son déclenchement, ce qui laisse à un processus de restauration le temps de se produire.

Un traitement de précipitation du fer avant le laminage rend le comportement du métal contenant 25 et même 65.10^{-6} de fer proche de celui qui n'en contient que 2.10^{-6}.

La vitesse de germination et la vitesse de croissance des nouveaux cristaux dans la matrice écrouie ont été mesurées grâce à des micrographies qui ont été effectuées à — 60 °C puisque le métal recristallise à la température ambiante. Ces micrographies montrent que la vitesse de germination est fortement diminuée par l'addition de fer dès les teneurs les plus faibles et que la vitesse de croissance n'est affectée que par la présence de quantités plus importantes.

Cette étude apporte ainsi des éléments nouveaux aux résultats des travaux précédents effectués au Laboratoire de Vitry du C.N.R.S. pour expliquer la différence de comportement entre l'aluminium raffiné et celui qui a été purifié par zone fondue.

BIBLIOGRAPHIE

1. H. Chossat, M. Mouflard, P. Lacombe et G. Chaudron. — *C. R. Acad. Sc. France, 227,* (1948), 432.

2. H. Chossat, P. Lacombe et G. Chaudron. — *C. R. Acad. Sc. France, 227* (1948), 593.

3. H. Chossat, P. Lacombe et G. Chaudron. — *Rev. Metallurgie, 46* (1949), 676.

4. M. Caron. — *C. R. Acad. Sc. Paris, 236* (1953), 1169.

5. M. Caron. — Thèse, Paris (1955), pub. *Sc. Tech. Min. Air,* n° 328.

6. F. Montariol. — Thèse d'ingénieur-docteur, Paris (1955), Pub. *Sc. Techn. Min. Air,* n° 344.

7. W. G. Pfann. — *J. Metals, 4* (1952), 747.

8. Ph. Albert, F. Montariol et M. Caron. — *Comptes rendus Congrès international de l'aluminium,* Paris (1954), tome 1, p. 187.

9. J.-J. Trillat et M. Paic. — *C. R. Acad. Sc. France, 200* (1935), 1037.

10. W. A. Anderson et R. F. Mehl. — *Metals techn., 12* (1945), 1805.

11. P. Laurent et M. Batisse. — *Rev. Métallurgie, 49* (1952), 485 et 593.

12. G. Masing, K. Lücke et P. Nölting. — *Z. Metallkunde,* 47 (1956), 64.

13. M. Wintenberger. — Thèse. Paris (1958), *Annales de Physique, 5* (1960), 1185.

14. O. Dimitrov. — *C. R. Acad. Sc. France, 249* (1959), p. 265.

15. O. Dimitrov. — Thèse, Paris (1960), *Mém. Sc. Rev. Métallurgie, 57* (1960), p. 787.

16. C. Frois et O. Dimitrov. — *C. R. Acad. Sc. France, 251* (1960), 2344.

17. Matthiessen. — *Ann. der Phys. und Chem.* Leipzig, 1864, *7,* 7.

18. F. Montariol, Ph. Albert et G. Chaudron. — *C. R. Acad. Sc. France, 235* (1952), 477.

19. D. K. C. Mac Donald et Mendelsohn. — *Proc. Roy. Soc., A 202* (1950), 103.

20. G. Gauthier. — *J. Inst. Metals, 59* (1936), 129.

21. F. R. Vassel. — *Aluminium* (Allemagne), *33* (1957), 781.

22. J. Friedel. — *J. Physique et le Radium, 19* (1958), 38.

23. J. Gaittet et Ph. Albert. — *C. R. Acad. Sc. France, 247* (1958), 1861.

24. J. Gaittet. — Thèse, Paris (1959), *Ann. Chim., 5* (1960), p. 1219.

25. Ph. Albert. — Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté. Paris (1959). *Colloques Internationaux du C.N.R.S.,* n° 90, p. 11.

26. F. Montariol. — *Bull. Inst. Int. Froid* (1956), annexe 2, p. 63.

27. F. Montariol. — Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté. Paris (1959). *Colloques internationaux du C.N.R.S.,* n° 90, p. 45.

28. J. J. Thomson. — *Proc. Cambridge Phil. Soc., 11* (1901), 120.

29. R. Reich et F. Montariol. — *C. R. Acad. Sc. France, 254* (1962), p. 1278.

30. R. Reich et F. Montariol. — *C. R. Acad. Sc. France, 254* (1962), p. 1423.

31. F. Montariol et R. Reich. — *C. R. Acad. Sc. France, 254* (1962), 3357.

32. Fuchs. — *Proc. Cambridge Phil. Soc., 84* (1938), 100.

33. D. K. C. Mac Donald et K. Sarginson. — *Proc. Roy. Soc., A 203* (1950), 223.

34. R. B. Dingle. — *Proc. Roy. Soc., A 201* (1950), 545.

35. Nordheim. — *Ann. Phys.* Leipzig, *9* (1931), 607.

36. R. G. Chambers. — *Proc. Roy. Soc., A 215* (1952), 481.

37. R. Grigorovici, A. Deventi et T. Botila. — *Phys. Chem. Solids*, G.-B., *23* (1962), 428.

38. A. Eucken et F. Förster. — *Nach. Ges. Wiss.* Göttingen NS 1-2 (1934), 43, 129.

39. E. R. Andrew. — *Proc. Phys. Soc., 62* (1949), 77.

40. J. E. Kunzler et C. A. Renton. — *Phys. Rev., 108* (1957), 1397.

41. J. L. Olsen. — *Helv. Phys. Acta, 31* (1958), 713.

42. F. Montariol et R. Reich. — *C. R. Acad. Sc. France, 254* (1962), 3535.

43. P. Lacombe et N. Yannaquis. — *Métaux et Corrosion, 22* (1947), 35.

44. P. Lacombe et N. Yannaquis. — *Rev. Métallurgie, 45* (1948), 68.

45. P. Bussy. — Thèse, Paris (1954), Pub. *Sc. Techn. Min. Air,* n° 325.

46. M. Metzger et J. Intrater. — *J. Metals, 5* (1953), 821.

47. M. Metzger et J. Intrater. — *J. Metals, 6* (1954), 661.

48. E. C.W. Perryman. — *J. Metals, 5* (1953), p. 911.

49. F. Montariol. — *Corrosion et Anticorrosion, 6* (1958), 101.

50. J. Montuelle. — Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté. Paris (1959), *Colloques Internationaux du C.N.R.S.*, n° 90, p. 185.

51. C. Edeleanu et U. R. Evans. — *Trans. Faraday Soc., 47* (1951), 1121.

52. P. A. Jacquet. — *Comptes rendus du congrès international de l'aluminium,* Paris (1954), t. II, p. 7.

53. T. G. Owe Berg. — *Z. anorg. u. allg. Chemie, 273* (1953), 96.

54. M. Metzger et J. Intrater. — *Nature, 174* (1954), 547.

55. G. Wyon. — *Métaux et Corrosion, 28* (1953), 145.

56. G. Wyon et P. Lacombe. — *Comptes rendus du congrès international de l'aluminium.* Paris (1954), t. 1, p. 289.

57. J. K. Edgar. — *Trans. A.I.M.E., 180* (1949), 225.

58. A. H. Cottrell et B. A. Bilby. — *Proc. Phys. Soc., A 62* (1949), 49.

59. C. Crussard et F. Aubertin. — *Rev. Métallurgie, 46* (1949), 1519.

60. T. L. Richards et S. F. Pugh. — *J. Inst. Metals, 88* (1960), 141.

61. C. P. Dean, R. W. de Blois et L. B. Nesbitt. — *J. Appl. Phys., 30* (1959), 1976.

62. P. Margotin et R. Durand. — *C. R. Acad. Sc. France, 253* (1961), 1941.

63. M. S. Walton. — Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté. Paris (1959). *Colloques internationaux du C.N.R.S.*, n° 90, p. 94.

64. J. C. Blade, J. W. H. Clare et H. J. Lamb. — *J. Inst. Metals, 88* (1959), 365.

65. G. Chaudron. — *Bull. Soc. Chim.* (1954), 419.

66. O. Dimitrov. — Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté. Paris (1959). *Colloques internationaux du C.N.R.S.*, n° 90.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

L'effet Mössbauer et ses applications

Vu et approuvé :
Paris, le 26 octobre 1962
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE